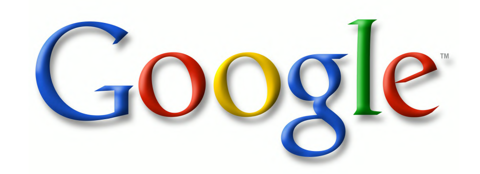
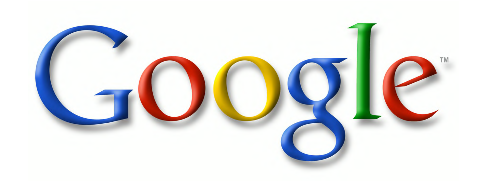







The University Library
UNIVERSITY OF CALIFORNIA, SANTA CRUZ


The University Library
UNIVERSITY OF CALIFORNIA, SANTA CRUZ

FABRICATION

DES

ESSENCES ET DES PARFUMS

FABRICATION
DES ESSENCES
ET DES
PARFUMS

CHIMIE DES PARFUMS

PAR

J.-P. DURVELLE

CHIMISTE-PARFUMEUR

Avec 44 gravures dans le texte

DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE

PARIS

LIBRAIRIE GÉNÉRALE SCIENTIFIQUE & INDUSTRIELLE

H. DESFORGES

29, Quai des Grands-Augustins, 29

—

1908

PRÉFACE DE LA 2e ÉDITION

—

Depuis la première apparition de cet ouvrage, l'industrie des parfums a réalisé des progrès que nul n'aurait osé entrevoir à l'époque. Les nombreuses recherches faites dans la voie des parfums synthétiques ont eu pour point de départ l'étude des essences et parfums naturels et de leurs éléments. Pour imiter les productions de la nature, il a fallu scruter ses voies, découvrir ses méthodes, discerner les variantes que dans sa souplesse incomparable elle y apporte suivant les circonstances de temps, de lieu, de sol, de climat, de température ; étudier les influences dues à l'intervention de l'homme, aux soins apportés à la culture des plantes aromatiques, à l'emploi des engrais, aux procédés d'extraction des parfums, etc. Il s'ensuit que les progrès réalisés dans l'industrie des parfums artificiels ont jeté un vif éclat sur l'étude des parfums naturels et contribué puissamment au développement scientifique de cette industrie.

Mais toute médaille a son revers. Le progrès est parfois gênant pour les situations acquises ; il n'est pas sans causer des ruines, ou tout au moins sans déranger dans leurs habitudes ceux qui vivaient jusque-là dans la douce quiétude d'une prospérité acquise par le travail suivant les méthodes ancestrales.

Cette éventualité avait d'ailleurs été vaguement pressentie par la génération qui nous a précédés. Il y a un demi-siècle à peine, un parfumeur émérite, doublé d'un savant, écrivait : « Que Dieu éloigne la chimie savante et théorique du laboratoire du parfumeur comme de la cave du vigneron, ou bientôt les aromes que le soleil met dans le raisin, les fruits et les fleurs seront remplacés par les produits du goudron et de la houille. » Ces appréhensions se sont réalisées en partie. La chimie, cette vieille indiscrète, s'est installée au laboratoire du

parfumeur et au cellier du vigneron, avec l'arrière-pensée bien arrêtée d'y régner en maîtresse. Et si elle n'a pas réussi dans ses desseins, elle s'est du moins imposée comme une auxiliaire à peu près indispensable.

Ne pouvant supprimer la chimie ni s'opposer à ses progrès, le plus sage était de l'associer au travail et d'en tirer tout le bien que pouvait offrir son concours. C'est ce que les fabricants de parfums ont compris et la plupart d'entre eux se sont adjoint un ou plusieurs chimistes choisis parmi l'élite de la jeune école.

C'est aussi dans cet esprit que nous avons rédigé cette nouvelle édition de notre ouvrage. Sans donner à la chimie une place prépondérante, nous avons fait appel à ses lumières dans tout le cours de notre travail. Après avoir exposé dans la première partie les divers procédés de fabrication des essences par distillation, expression, enfleurage, etc. et décrit les appareils employés, nous avons consacré un chapitre spécial à l'étude des éléments contenus dans les essences et les méthodes employées soit pour leur dosage, soit pour leur fractionnement. Ce travail trouve son complément naturel dans les monographies des essences, que nous avons groupées suivant l'ordre de parenté des plantes à parfum. Dans ces descriptions nous avons tenu compte des nombreuses études publiées à ce jour par les spécialistes, en reconnaissant à chacun ce qui lui appartient (1). *D'un autre côté, nous avons englobé dans notre travail l'excellent ouvrage de M. Ernest J. Parry,* The Chemistry of essential oils *pour lequel nous avions acquis le droit de traduction, mais qui ne nous paraissait pas pouvoir être traduit dans sa forme originale. Nous lui avons emprunté son plan ainsi que de nombreux renseignements qui reflètent les travaux personnels de M. Parry.*

Ainsi présentée, cette seconde édition constitue un travail entièrement nouveau. Nous avons l'espoir qu'elle aura le même succès que la première, et qu'elle donnera toute satisfaction à tous ceux qui, à un titre quelconque, sont appelés à s'occuper de la question des parfums.

Paris, 15 octobre 1907.

L'Auteur

(1) Voir à la fin de l'ouvrage la liste des principaux ouvrages consultés.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

—

LES ESSENCES OU HUILES ESSENTIELLES

Les essences ou huiles essentielles, connues également sous le nom d'huiles volatiles, de parfums, etc., sont des substances odorantes, huileuses, volatiles, incolores ou jaunâtres, inflammables, s'altérant facilement à l'air en se résinifiant. Elles sont ordinairement liquides à la température ordinaire, quelques-unes sont solides ou en partie cristallisées ; elles n'ont pas le toucher gras et onctueux des huiles fixes dont elles se distinguent par leur volatilité, leur odeur plus ou moins forte, suave, piquante ou désagréable, et par la propriété qu'elles ont de ne pas laisser de tache durable sur le papier.

A la température de 15° C, toutes les essences sont liquides, ou au moins en partie, car il y en a qui précipitent un stéaroptène même à la température ordinaire, comme par exemple, les essences de roses et d'anis. Le degré de fluidité des essences est évidemment variable ; les essences vieilles sont plus consistantes que celles fraîchement distillées, par suite d'une résinification partielle due à l'action de l'oxygène de l'air.

L'*odeur* des essences est particulièrement caractéristique, à tel point qu'un parfumeur ayant une certaine expérience arrive à distinguer dans un mélange les essences qui le composent. Ce qui permet de reconnaître la nature d'une essence, c'est que le plus souvent elle possède l'arome de la plante ou partie de plante dont elle est extraite. Les

essences fraîchement extraites ont généralement une odeur moins forte que celles qui ont déjà subi pendant quelque temps l'action de l'oxygène de l'air, d'où il serait permis de conclure que l'oxydation de l'essence ou d'un de ses éléments influe sur la formation, ou du moins sur l'intensité d'émanation du parfum ; mais lorsque l'oxydation atteint un certain degré, le parfum s'altère, perd de sa finesse et se rapproche alors de celui de l'essence de térébenthine.

La *saveur* des essences est le plus souvent forte et aromatique ; elle laisse tantôt une sensation de fraîcheur, tantôt une sensation de douceur, ou même d'amertume. Les essences oxygénées ont une saveur plus forte, plus aromatique que celles dépourvues d'oxygène. Les essences renfermant du soufre et de l'azote se distinguent par une saveur âcre et brûlante.

Nouvellement distillées, les essences sont pour la plupart incolores ou jaunâtres. Il y a pourtant des exceptions : l'essence de camomille est bleue, celle d'absinthe est verte, celle de girofle est brune, celle de wintergreen est rougeâtre. La coloration des essences semble résulter d'une part de l'oxydation, d'autre part de la présence de matières colorantes spéciales qui, si elles ne sont pas volatiles, sont du moins entraînées à la distillation. La matière colorante verte ne serait autre chose que de la chlorophylle entraînée à la distillation.

Si on rectifie les essences, seules ou avec de l'eau, elles distillent incolores.

La densité des essences varie entre 0,8 et 1, 2 : la plupart d'entre elles sont plus légères que l'eau, avec une densité de 0,85 à 0,98. La densité varie du reste pour une même essence suivant l'âge et le mode d'extraction ; les essences vieilles sont plus lourdes que les essences fraîches.

Le point de congélation des essences varie beaucoup plus que le point de fusion : le premier dépend de la teneur de l'essence en stéaroptène, le second est assez uniforme.

En tout cas, les points de congélation et de fusion ne sont pas identiques : l'essence de roses se concrète au-dessous de 0° et ne fond plus ensuite qu'à 28–32° ; l'essence d'anis se concrète à 10° et fond à 17°, etc.

Le point d'ébullition est très variable, parce que la composition des essences est rarement uniforme ; il varie entre 160 et 240°. Les essences se vaporisent néanmoins toutes avec la vapeur d'eau, ce qui permet de les extraire par la distillation. Cette opération cependant les détériore toutes plus ou moins ; au contact prolongé de la chaleur, leur parfum se modifie : il s'affine pour les essences où il est moins agréable, se détériore dans celle où il est le plus fin.

Les essences sont très inflammables et brûlent avec une flamme fuligineuse.

Elles ne sont pas miscibles avec l'eau et ne s'y dissolvent qu'en très faible proportion ; cependant, malgré cette faible solubilité, elles communiquent à l'eau, après un contact plus ou moins prolongé, un parfum plus ou moins intense.

Ainsi, on a remarqué, dans ces derniers temps que les eaux de distillation des huiles essentielles tiennent en dissolution des proportions assez importantes de certains alcools et d'éthers. L'eau de la distillation de l'essence de roses, par exemple, est tellement riche en alcool phényléthylique, qu'on est porté à considérer cet élément comme la plus énergique des matières odorantes de la rose. L'essence extraite de l'eau des fleurs de jasmin et d'oranger contient des éléments odorants plus riches que la partie de l'essence non soluble dans l'eau.

Les eaux ainsi parfumées sont mises dans le commerce sous le nom *d'eaux aromatiques* (de roses, de fleurs d'oranger, par exemple). Lorsqu'on n'a pas l'écoulement des eaux aromatiques de distillation, le mieux est d'en extraire le parfum par la rectification ou par la cohobation, comme nous le verrons plus loin en parlant de la distillation.

Toutes les essences sont solubles dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, et dans l'alcool absolu, sauf quelques rares exceptions (essences de cubèbe, de roses, d'arnica). La solubilité dans l'alcool varie ; elle fournit pour certaines essences un critère de leur pureté.

Les essences constituent elles-mêmes d'excellents dissolvants : elles dissolvent les résines, les matières grasses, l'alcool, le soufre, etc., en différentes proportions. La connaissance de ces proportions est importante pour l'étude des falsifications des essences et pour leur emploi dans la préparation des parfums.

Propriétés optiques. — Les propriétés optiques des essences ne sont pas moins importantes. Elles possèdent invariablement des indices de réfraction trés élevés, compris généralement entre 1,45 et 1,56 ; la plupart d'entre elles font dévier le plan de polarisation de la lumière, quelques-unes sont inactives. On utilise cette propriété pour apprécier la pureté des essences, ainsi qu'on le verra plus loin. Le tableau suivant, publié par le docteur Gladstone il y a une quarantaine d'années est intéressant à cet égard, bien que quelques-uns des chiffres qui y figurent soient sujets à caution par ce que les échantillons qui ont servi à les établir étaient manifestement falsifiés. Les chiffres sont établis pour une colonne de liquide de 250 millimètres.

Les huiles essentielles diffèrent autant par leur composition que par leurs propriétés physiques. Beaucoup d'entre elles contiennent plusieurs éléments liquides ; quelques-unes sont des solutions de corps solides dans différents liquides (ces dernières lorsqu'on les expose à une basse température, laissent souvent déposer la plus grande partie de leur constituant solide). Dans ce cas, on désigne le solide sous le nom de *stéaroptène*, et le liquide sous le nom d'*éléoptène*. Mais ces termes n'ont aucune signification scientifique.

Essence	Poids spécifique à 15°,5	Indice de réfraction pour la raie D à la température indiquée		Déviation
d'Absinthe	0,9122	18°C.	1,4688	—
d'Aneth	0,8922	11 ,5	1,4884	+ 206°
d'Anis	0,9852	16 ,5	1,5566	— 1
de Bay	0,8803	18 ,5	1,5022	— 6
de Bergamote	0,8825	22	1,4625	+ 28
» de Florence . .	0,8804	26 ,5	1,4614	+ 40
Bouleau (d'écorce de) . . .	0,9005	8	1,4921	+ 38
de Cajeput	0,9203	25 ,5	1,4611	0
de Cannelle de Chine ou Cassia.	1,0297	19 ,5	1,5748	0
de Carvi	0,8845	19	1,4671	+ 63
de Cidre	0,9622	22	1,5035	+ 3
de Citron	0,8498	16 ,5	1,1727	+ 160
de Citronnelle	0,8908	21	1,4659	— 4
de Coriandre	0,8775	10	1,4652	+ 21 (?)
de Cubèbe	0,9494	10	1,5011	—
d'Eucalyptus amygdalina . .	0,8812	13 ,5	1,4788	— 136
» oleosa	0,9322	13 ,5	1,4718	+ 4
de Géranium des Indes . . .	0,9043	21 ,5	1,4714	— 4
de Girofle.	1,0485	17	1,5312	— 4
de Lavande	0,8903	20	1,4648	— 20
de Lemongrass	0,8932	24	1,4705	— 30 (?)
» de l'île Penang.	0,8766	15 ,5	1,4837	0
de Menthe	0,9342	19	1,4840	— 116
de Menthe	0,9105	14 ,5	1,4822	— 13
de Menthe poivrée	0,9028	14 ,5	1,4670	— 72
de Myrthe	0,8911	14	1,4680	+ 21
de Néroli	0,8789	18	1,4676	+ 15
de Néroli	0,8743	10	1,4741	+ 28
de Noix muscade	0,8826	24	1,4709	+ 24
» de l'île Penang.	0,9069	16 20	1,4818 1,4699	+ 9 + 32 (?)
Orange (écorce d')	0,8509	20	1,4774	+ 216
» de Florence.	0,8864	21	1,5050	—
de Patchouli.	0,9554	14	1,5132	—
» français . . .	1,0119			
» de l'île Penang.	0,9592	21	1,5040	— 120
de Persil	0,9926	8 ,5	1,5162	— 9
de Petit-grain	0,8765	21	1,4600	+ 26
de Romarin	0,9080	16 ,5	1,4688	+ 17
de Rose	0,8912	25	1,4627	— 7
Santal (bois de)	0,9750	24	1,5021	— 50
de Sureau.	0,8584	8 ,5	1,4749	+ 14 ,5
de Térébenthine	0,8727	13	1,4732	— 79
de Thym	0,8843	19	1,4754	—
de Verveine	0,8812	20	1,4870	— 6
de Wintergreen	1,1423	15	1,5278	+ 3

Ces observations préliminaires faites, nous passerons à l'étude détaillée des composants les plus ordinaires des huiles essentielles.

FORMATION DU PARFUM DANS LES PLANTES

La plupart des plantes odorantes doivent leur parfum à un mélange complexe de combinaisons différentes, rarement à un corps unique. Dans la racine d'iris la substance du parfum est l'irone, dans la vanille c'est la vanilline.

Dans d'autres plantes, le parfum contient parfois un élément prédominant qui ôte toute importance aux autres. Tels sont : la coumarine dans l'essence d'aspérule, le salicylate de méthyle dans celle de gaulthérie, l'eugénol dans celle de clous de girofle, l'anéthol dans l'essence d'anis, l'aldéhyde cinnamique dans celle de cannelle, etc.

Presque toutes les familles de plantes participent à la production des parfums : ce sont les labiées, les ombellifères, les crucifères et les lauracées qui en fournissent le plus. Bien que toutes les parties de la plante puissent produire du parfum, celui-ci s'accumule de préférence dans un organe déterminé : fleur, feuille, fruit, tige, écorce ou racine.

Les différentes parties des plantes contiennent presque toujours les mêmes éléments odorants. Cependant, il existe quelques exceptions typiques à cette règle : l'essence de feuilles du cannellier se compose en majeure partie d'aldéhyde cinnamique, tandis que celle des racines est de l'eugénol; l'essence de sassafras contient environ 80 % de safrol et de petites quantités d'eugénol et de camphre, tandis que l'essence des feuilles de la même plante est dépourvue de safrol, mais elle contient du citral et les éthers du géraniol et du linalol. Les différences quantitatives sont parfois aussi très considérables : l'essence des feuilles du mandarinier (*Citrus madurensis*) se compose pour moitié d'éther méthylique de l'acide méthylanthranilique, tandis que celle extraite de l'écorce des fruits n'en contient que des traces.

Comme les pétales des fleurs ne sont autre chose que des feuilles appropriées à de nouvelles fonctions, il y a lieu d'admettre que la chlorophylle est la substance mère des matières odorantes, de même que, en d'autres circonstances, elle peut se transformer en matière colorante ou en matière tannique. Plus celles-ci sont abondantes, moins il s'y forme de matière odorante. Les fleurs à pétales verts sont inodores, celles à pétales blancs ont le plus souvent un parfum agréable ; viennent ensuite par ordre de décroissance les fleurs jaunes et les rouges, et enfin les bleues. Les fleurs de couleur jaune-orange ou brune, ont une odeur plutôt désagréable ; cependant, les faits mentionnés à l'appui de cette opinion paraissent un peu hasardés.

La lumière solaire, plus encore que l'oxygène de l'air, est la cause des transformations chimiques qui s'effectuent dans les plantes : c'est elle qui intervient dans leur nutrition, dans la formation et le dégagement du parfum. L'intensité du parfum dépend de la pression de l'eau dans les cellules végétales ; cette pression à son tour est réglée par la chaleur solaire. Cependant, les plantes exposées à une luminosité trop intense paraissent avoir un parfum moins agréable que celles dans lesquelles une lumière modérée maintient la pression d'eau dans un certain état d'équilibre. C'est ce qui permettrait d'expliquer pourquoi les pays tempérés, comme la région provençale, fournissent les parfums les plus fins.

Beaucoup de plantes sont plus odorantes pendant la nuit que le jour. Certaines fleurs ne sont parfumées que la nuit, d'autres seulement pendant le jour. Le cestreau, plante de la famille des solanées, dégage une senteur musquée très agréable pendant la nuit, mais aussitôt que le soleil se lève, la senteur musquée est remplacée par une odeur nauséeuse.

Un grand nombre de plantes sont plus odorantes par un temps chaud que par un temps frais. Le rendement en essences de néroli et de petit grain est plus élevé dans les beaux

jours que dans les jours pluvieux. La *Platanthera bifolia* a une odeur plus faible si elle a été couverte avant la floraison que si elle s'est toujours épanouie à l'air libre. Le *Reseda odorata* et le *Matiola incana*, ont moins de parfum si on les soustrait à la lumière pendant leur floraison. L'examen microscopique démontre dans ce cas que les cellules oléifères sont imparfaitement développées. Par contre, la fleur de *Nicotiana longiflora* n'acquiert jamais tout son parfum quand elle est exposée au soleil.

On a remarqué que la disparition du parfum des pétales coïncide avec celle de l'amidon qu'ils contenaient, et que les plantes ainsi épuisées reforment à la fois de l'amidon et du parfum si on les place dans de l'eau sucrée.

Les conditions atmosphériques et les soins culturaux exercent une grande influence sur la formation du parfum dans des plantes. L'essence de bergamotte est d'autant plus riche en éthers que le terrain de culture est plus ancien et que les conditions météorologiques sont plus normales. Sa teneur en éthers est faible lorsque les arbres ont végété dans une terre qui a souffert des inondations. Ces faits cependant sont contredits par Jeancard et Satie. Les causes de variations dans le rendement des plantes en essence ne sont pas encore complètement élucidées, d'autant qu'il s'effectue toujours une saponification partielle des éthers pendant la distillation.

Eug. Charabot et ses collaborateurs ont fait une longue série d'expériences pour déterminer l'influence exercée par la marche de la végétation sur la teneur d'une essence en ses différents éléments. L'essence de bergamote [1] extraite des fruits verts contenait 0,289 % d'acides libres, 33,8 % d'éthers, 13,9 % de linalol, 5,9 % de bergaptène ; tandis que l'essence extraite des fruits mûrs contenait 0,283 % d'acides, 37,3 % d'éthers, 5,9 % de linalol, 5,5 % de bergaptène. La teneur en terpènes et en éthers augmente

[1] *Comptes rendus*, 129, 728.

avec le degré de maturation des fruits, tandis que le linalol diminue considérablement, les acides faiblement, et que la teneur de ses terpènes en limonène et dipentène reste constante. Les circonstances sont analogues pour l'essence de pelargonium (1). Un autre fait intéressant est que dans cette essence la quantité de citronellol augmente plus fortement que celle du géraniol pendant la maturation. Dans l'essence de géranium d'Algérie, le mélange d'éthers est plus riche en géraniol que le mélange d'alcools libres (2). Cette particularité peut s'expliquer par ce fait que le citronnellol est plus facile à éthérifier que l'éther du géraniol. L'essence de lavande (3) est d'autant plus riche en linalol et plus pauvre en géraniol, que la plante est plus avancée dans son développement. Au début de la végétation l'essence de menthe est riche en menthol, pauvre en éthers. Au fur et à mesure que les parties vertes de la plante se développent, l'éthérification se poursuit, et en même temps la quantité de menthone augmente aux dépens du menthol. Cette oxydation s'opère, non dans les feuilles, mais dans les fleurs, d'où il résulte que l'essence des tiges fleuries est riche en menthone. De ces recherches on peut tirer les conclusions suivantes.

Dans les organes des plantes où prédomine le développement chlorophyllien, il se forme, au moment où l'assimilation est active, les alcools terpéniques, ceux-ci donnent les éthers par l'action des acides ou les terpènes par séparation d'eau. Lorsque l'assimilation est supprimée par l'énergie respiratoire, les alcools s'oxydent et forment des cétones ou des aldéhydes. Il est naturellement nécessaire, pour apprécier ces transformations, de procéder avec précaution, parce que les méthodes de fractionnement des éléments sont loin d'être parfaites.

Enfin, il y a lieu de faire remarquer encore que les fruits

(1) Charabot, *Ann. de Chim. et de Phys.* (7) 21, 207.
(2) Charabot et Hébert, *Bullet. Soc. chim.* 25, 955.
(3) Charabot, *Ann. Phys. et Physique*, 21, 207.

murs fournissent une essence de qualité supérieure à celle des fruits verts (bergamote, graines de coriandre et de carvi). Le rendement quantitatif des plantes en essence est diversement influencé par le degré de maturité des fruits : pour la bergamote il diminue à mesure que la maturation progresse, tandis que pour la graine de coriandre c'est l'inverse.

Certains parfums ne se trouvent pas à l'état achevé dans les plantes, mais à l'état de glucosides. La vanilline se trouve combinée à l'état de glucoside dans le suc cambial des conifères [1]. Le fruit fraîchement cueilli du vanillier est presque dépourvu de parfum [2]. Le suc de la vanille contient un ferment hydrolysant (émulsine) et une oxydase. Le premier transforme le glucoside en alcool coniferylique, le second convertit l'alcool en matière odorante. Détail à noter, toutes les parties de la plante contiennent du manganèse, qui fait peut être fonction d'agent d'oxydation. L'oxydase agit avec le maximum d'intensité si, avant de sécher les fruits, on les trempe pendant 20 secondes dans de l'eau à une température de 80 à 85°. Leur température intérieure qui est alors de 50°, favorise l'oxydation. On trouve également de la vanilline à l'état de glucoside dans le suc des feuilles fraîches du vanillier ; il est facile de développer l'odeur par le chauffage en présence d'acides dilués.

Le pipéronal se forme probablement d'une manière analogue, tandis que l'éther méthylique de l'acide salicylique est produit d'une manière beaucoup plus simple. L'éther se trouve à l'état de glucoside (gaultherine) dans la plante (*Gaultheria procumbens*, *Spiræa ulmaria* [3], *Spiræa filipendula*, *Spiræa palmata* [4], *Monatropa hypopithis*, *Betula lenta*, notamment dans les racines, les rhizomes et

(1) TIEMANN et HAARMANN. Berichte 7, 613.

(2) H. LECOMTE *Comptes-rendus*, 133, 745.

(3) W. W. BEIJERINCK. Centralbl. f. Bakteriologie, II, 5, 425.

(4) W. W. BEIJERINCK. Centralbl. f. Bakteriologie, II, 5, 425.

les parties inférieures des tiges. Sa transformation est effectuée par un enzyme, la gaultherase. Dans le *Spiræa Kamschatica* (1), on a trouvé, en dehors de la gaultherine, un second glucoside la *Spireine* qui, sous l'influence de la gaultherase, met en liberté de l'aldéhyde salycilique. Dans la moutarde (2), le cochléaria (3) et la racine de valériane (4), la transformation des parfums est due également à un glucoside.

La teneur des différentes plantes en essence est très variable suivant les plantes elles-mêmes, les années, la nature du sol et du climat. Les plantes les plus riches en essence sont incontestablement celles des familles des Labiées, des Ombellifères et des Crucifères. Les plus grands rendements sont fournis par des fruits, le plus souvent à l'état de maturité incomplète. Les feuilles fournissent plus d'essence lorsqu'on les met en œuvre fraîchement desséchées. Les fleurs sont ordinairement moins riches en essence, mais ici la quantité est rachetée par la qualité, car les essences de fleurs sont d'une finesse remarquable. Les bois et les écorces à essence sont peu nombreux et peu riches ; ce sont les racines qui en contiennent le moins.

LES PRINCIPAUX CENTRES DE PRODUCTION

Terminons ce chapitre par quelques mots sur la culture des plantes aromatiques et les principaux centres de production.

Les parfums ont été de tout temps employés soit aux usages de la toilette, soit comme médicaments ; c'est chez les peuples les plus civilisés de l'antiquité que l'usage des parfums a été le plus répandu. La culture des plantes aromatiques a donc dû fixer l'attention des anciens, ceux-ci

(1) Em. Bourquelot. *Compt. r.* 122, 1002.
(2) Gadamer. Archiv. der Pharm. 235, 44.
(3) Gadamer. Archiv. der Pharm. 235, 44.
(4) Carles. *Journ. de Pharm. et de Chimie* (6) 12, 148.

ont créé les centres de production de certaines essences renommées ou des plantes destinées à les fournir.

Actuellement, les Indes Orientales fournissent les essences de graminées, de girofle et de cannelle ; la Chine, les essences de badiane et de patchouli ; la Bulgarie, l'essence de roses. C'est de la Riviera et du midi de la France que s'est répandue l'industrie des essences d'Hespéridées ; l'Angleterre fournit les essences de menthe et de lavande les plus fines, tandis que les essences de carvi et de calamus ont leur centre de production en Allemagne. Les localités qui se distinguent plus particulièrement par la production des essences sont : en France, Grasse, Cannes, Nice et autres villes de la région méditerranéenne ; Mitcham, Surrey et Hitchin en Angleterre, Kazanlick en Bulgarie, Leipzig en Allemagne.

Il est intéressant de citer quelques chiffres sur la récolte des fleurs et la fabrication des essences dans les principaux centres de production. On connaît l'importance des cultures florales dans les Alpes-Maritimes. Cannes, Grasse, Nice, Menton, Saint-Raphaël expédient journellement d'énormes quantités de fleurs sur toutes les capitales de l'Europe ; le chiffre de vente annuelle se chiffre par plusieurs millions de francs. Il y a à Cannes six fabriques de parfums, occupant ensemble 600 ouvriers. La récolte de fleurs de cette ville et de ses environs s'élève à 450 000 kilogrammes de fleurs d'oranger, 40 000 kilogrammes de roses, 50 000 kilogrammes de jasmin, 25 000 kilogrammes de violettes et 1 000 kilogrammes de tubéreuses ; ces fleurs servent à fabriquer 80 000 kilogrammes de pommades, huiles et essences parfumées et 300 kilogrammes de néroli. Plus importante encore est la ville de Grasse qui produit annuellement 100 000 kilogrammes d'essence de lavande, 40 000 kilogrammes d'essence de thym, 25 000 kilogrammes d'essence d'aspic et de romarin, 2 000 kilogrammes d'essence de néroli, une importante quantité d'essence

de roses et de pommades diverses (cassie, jasmin, réséda, narcisse, violette, tubéreuse, etc.).

On connaît les immenses ressources de notre colonie algérienne au point de vue de la fabrication des essences. Dès 1856, Millon a énuméré les plantes qui poussent en abondance sous le climat algérien : la cassie du levant, la rose, le jasmin, la tubéreuse, l'héliotrope, le narcisse, l'œillet, la clématite, le thym, la lavande, e fenouil, la marjolaine, l'anis, l'absinthe, etc., y croissent soit à l'état sauvage, soit en culture, sans compter l'oranger et le citronnier.

En Algérie, le parfum qui s'exhale des fleurs est surtout caractérisé par une extrême suavité ; on croit aussi qu'il est plus intense (Millon).

D'importantes distilleries sont déjà installées en Algérie ; citons celle établie à Bouffarik dont les cultures occupent une surface de 100 hectares ; ensuite celle de Staouëli avec 10 hectares consacrés à la culture du géranium.

Messine occupe également une place importante comme productrice d'essences d'hespéridées ; elle exporte annuellement 150 000 kilogrammes d'essence de citron, 60 000 kilogrammes d'essence de bergamote et 30 000 kilogrammes d'essence de fleurs d'oranger, le tout donnant une somme de 4-5 millions. Les exportations sont dirigées principalement sur la France, l'Angleterre, l'Amérique, l'Autriche-Hongrie ; l'Allemagne et la France achètent les qualités les plus fines.

Le centre de la production des parfums en Allemagne est Leipzig, bien que la région environnante ne produise pas elle-même de grandes quantités de plantes aromatiques. Ce sont la Thuringe et les régions de l'Erzgebirg qui se livrent principalement à la culture de ces plantes. Cölleda cultive 3 468 ares de menthe poivrée, 1 865 ares de menthe crépue, 3 500 ares d'angélique, 6 375 ares de valériane (Bornemann) (1). Les cultures exigent de grandes connaissances

(1) *Die flüchtigen Oele des Pflanzenreiches.*

spéciales, des soins ; l'époque de la récolte, le mode de dessiccation, etc., sont importants au point de vue des résultats à obtenir.

Dans les environs de Leipzig on cultive surtout le fenouil et les roses en vue de l'extraction des essences. Bockau, dans l'Erzgebirg, fournit annuellement 30 000 à 50 000 kilogrammes de racines d'angélique.

Si la culture des plantes aromatiques exige des soins et des connaissances variées, la récolte des fleurs est très délicate : il faut choisir une heure de la journée appropriée à chaque fleur et un certain degré d'épanouissement que l'expérience seule apprend à connaître. Ainsi, l'œillet ne livre son parfum que si on le récolte 2 ou 3 heures après qu'il a reçu une forte insolation. Il faut, au contraire, cueillir les roses le matin et dès qu'elles sont bien ouvertes. La fleur du jasmin doit être enlevée avant le lever du soleil.

Les plantes aromatiques doivent être récoltées par un temps sec ; on les sèche le plus souvent à l'air.

CHAPITRE II

—

FABRICATION DES ESSENCES PAR DISTILLATION

Le mode d'extraction des essences le plus généralement employé est la distillation avec l'eau ou la vapeur d'eau. En effet, bien que le point d'ébullition des essences soit supérieur à 100°, elles se vaporisent facilement avec la vapeur d'eau. Lorsqu'il s'agit d'extraire les essences des plantes ou parties de plantes, il est souvent nécessaire de les diviser, parfois de les humecter pour provoquer la fermentation qui dans quelques-unes détermine la formation des essences.

La distillation, quoique constituant un excellent moyen pour l'obtention des essences, est souvent remplacée par d'autres méthodes. Pour certaines matières riches en essence (Hespéridées), on emploie plus économiquement la méthode par expression. D'autres fois, on extrait les essences au moyen d'un dissolvant qu'on élimine ensuite du mélange parfumé pour obtenir l'essence à l'état pur. Enfin, il y a des parfums qu'il est impossible d'obtenir par les moyens ci-dessus ; on emploie alors la méthode par *enfleurage* ou *absorption*.

CONSERVATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Parmi les matières premières des essences : fleurs, feuilles, fruits, herbes, tiges, bois, racines, etc., il y en a beaucoup qui ne peuvent pas être conservées et doivent par conséquent être mises en œuvre à l'état frais. Telles sont notam-

ment les fleurs plus particulièrement délicates, comme les fleurs d'oranger, les roses, etc. Elles doivent être cueillies à un moment précis de la journée, généralement avant le lever du soleil, et distillées immédiatement. Si on voulait les conserver en tas, elles ne tarderaient pas à entrer en fermentation et l'essence serait détruite en tout ou en partie. On peut, il est vrai, conserver ces sortes de fleurs en les salant et en les entassant dans des tonneaux, mais le parfum perd toujours sa finesse, il n'est plus le même que pour les fleurs fraîches.

Il y a des plantes qui supportent parfaitement la dessiccation ; mais elles fournissent toujours une essence de meilleure qualité si on les distille à l'état frais, comme par exemple la menthe poivrée. La dessiccation peut avoir sa raison d'être en tant qu'elle entraîne une diminution de la teneur en eau ; mais cet avantage ne paraît pas compenser la perte de qualité qui en résulte. Enfin, un grand nombre de plantes peuvent être desséchées et conservées longtemps sans altération, ce qui permet de les transporter au loin pour l'extraction des essences.

Comme on le voit, il n'y a pas de règle générale pour le mode de conservation des plantes aromatiques ; il faut connaître le caractère de chacune et la traiter en conséquence.

Cette manière de se comporter des plantes aromatiques est déterminée d'abord par le *modus essendi* des essences dans la plante ; ensuite par leur plus ou moins grande facilité d'oxydation et enfin par leur volatilité. En effet, si les essences sont contenues dans des cellules bien fermées et à l'abri de l'air et si elles sont peu solubles, les plantes qui les renferment peuvent être desséchées et conservées pendant longtemps sans inconvénient. Les plantes riches en essence peuvent d'ailleurs en perdre une certaine fraction par évaporation sans que cette perte puisse tirer à conséquence.

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Certaines matières, comme les herbes, bois, écorces, etc. doivent être divisées en vue de l'extraction des essences, afin de présenter à la vapeur d'eau une grande surface de contact et de faciliter ainsi l'extraction. Les matières dont on extrait l'essence par expression doivent être également divisées pour mettre les cellules à nu et pour faciliter l'écoulement de l'essence.

Les appareils employés pour diviser les matières diffèrent suivant la nature de ces dernières. On écrase les graines au moyen de moulins ; on contuse les tiges ligneuses, les écorces, on coupe les tiges et les racines au moyen d'un appareil analogue au hache-paille ; on convertit les bois en rubans. Nous ne pouvons nous arrêter ici à la description détaillée de tous ces appareils ; nous nous arrêterons à quelques types les plus importants et les plus perfectionnés.

BROYEURS

Un appareil très approprié pour écraser les graines, semences, etc., est celui de la figure 1. C'est une meule verticale en granit, de grandes dimensions, d'un poids de 200 kilogrammes, construite, par MM. Savy, Jeanjean et Cie, à Paris.

Elle tourne dans une cuvette avec table en granit montée sur maçonnerie à caveau.

La meule reçoit son mouvement de rotation d'un arbre vertical passant par le centre de la cuvette, cet arbre est commandé lui-même par l'engrenage à roues d'angle de l'arbre horizontal installé sur paliers à graissage automatique en contre-bas du sol de l'atelier.

Fig. 1. — Grande meule pulvérisatrice.

Des râclettes détachent de la piste les matières écrasées,

qui sont constamment ramenées sur le chemin de la meule. Une de ces râclettes est mobile et sert, à la fin de l'opération, à chasser la poudre par un orifice à tiroir dans une goulotte façonnée dans la maçonnerie.

L'arbre entraîneur de cette meule est muni d'une rotule pivotant sur un point fixe d'un fort levier à chappe en fer forgé, permettant à la meule de se déplacer librement sur les matières à écraser.

La maison Savy construit encore un autre broyeur plus spécialement destiné aux essais de laboratoire. Il se compose de deux cylindres en granit, porcelaine et fonte, et tournant à une vitesse différentielle. On obtient l'écartement voulu au moyen de deux petits volants à vis agissant sur les paliers.

La matière à broyer est introduite par la trémie, passe

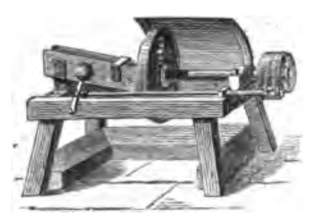


Fig. 2. — Déchiqueteur.

entre les deux cylindres où elle subit le broyage ; elle en est détachée par deux râclettes en acier et tombe ensuite dans un récipient fixé sur la colonne.

Les herbes sont coupées à l'aide d'un hache-paille ou encore à l'aide d'un outil à la main, composé d'un ou plusieurs couteaux parallèles vissés sur une plaque métallique commune. Celle-ci est fixée à un manche en fer dont le creux est rempli de plomb ou de sable.

Pour diviser les bois odoriférants ou les grosses racines on se sert du *déchiqueteur* qui les débite en éclats, ou de la *varlopeuse* qui les débite en rubans.

Déchiqueteur. — L'organe principal de cet appareil est un plateau animé d'un mouvement de rotation rapide et

armé de lames tranchantes en acier, qui défibrent et déchiquettent la bûche. Un conduit, fixé devant le plateau, y amène et maintient le bois à débiter en bout et poussé à la main.

La *varlopeuse* est d'une construction analogue, avec cette différence que les bois, poussés par un chariot actionné par une pédale, sont débités en copeaux ; ce chariot est placé le plus souvent parallèlement au disque armé de lames tranchantes.

Pileries à trépans tournants. — Les appareils le plus particulièrement employés en parfumerie pour pulvériser les matières dures, sont le *mortier* et le *pilon*. Mais le pilonnage manuel est long et pénible. MM. Savy, Jeanjean et Cie construisent des pileries simples, ou accouplées par groupes, qui suppriment les inconvénients du pilonnage à la main. Ces appareils d'une construction solide, moulés sur bâtis en fonte ou en fer, sont très appréciés des parfumeurs.

La figure 3 montre la pilerie simple avec volant à manivelle pour être mue à bras ; elle n'occupe qu'un emplacement restreint tout en produisant, sans fatigue pour l'ouvrier, quatre fois plus que celui-ci pourrait produire par un pilonnage manuel.

L'appareil représenté figure 4 est une pilerie double marchant au moteur. Cette machine, de construction récente, est montée sur banc de chêne, en bois debout. La commande se fait directement par poulies fixe et folle avec débrayage à courroie.

Les cames actionnant les pilons sont fondues avec plateau circulaire destiné à garantir contre tout accident l'ouvrier chargé du travail.

Les pilons à trépans tournants sont en acier. Ils sont animés d'un mouvement à la fois ascensionnel et d'un mouvement d'évolution sur leur axe, par l'effet des cames agissant sur les chapeaux circulaires fixés au haut des tiges ;

par suite ils agissent d'une manière très énergique, sans échauffer la matière mise en œuvre.

Chacun de ces pilons-trépans peut être arrêté isolément et maintenu en l'air par une fourchette avec poignée qui, se logeant dans une double entaille du bâti, correspond à une gorge tournée autour de la tige du pilon. Cette disposition très simple permet d'enlever les matières du mortier sans qu'il soit nécessaire de débrayer la machine.



Fig. 3. — Pilerie simple à trépan
(Construction Savy, Jeanjean et Cie à Paris).

Des capuchons en caoutchouc recouvrent les mortiers et les ferment hermétiquement, de manière à éviter tout dégagement de poussière.

Pour broyer les racines sèches (l'iris, etc., le benjoin, la gomme, etc.), on se sert d'un appareil (*fig.* 5) formé de

deux disques en acier munis de dents au centre, puis cannelés et taillés hélicoïdalement vers la circonférence. Les matières, introduites par la trémie d'alimentation, subissent une sorte de mouture sur les dents du centre et vien-

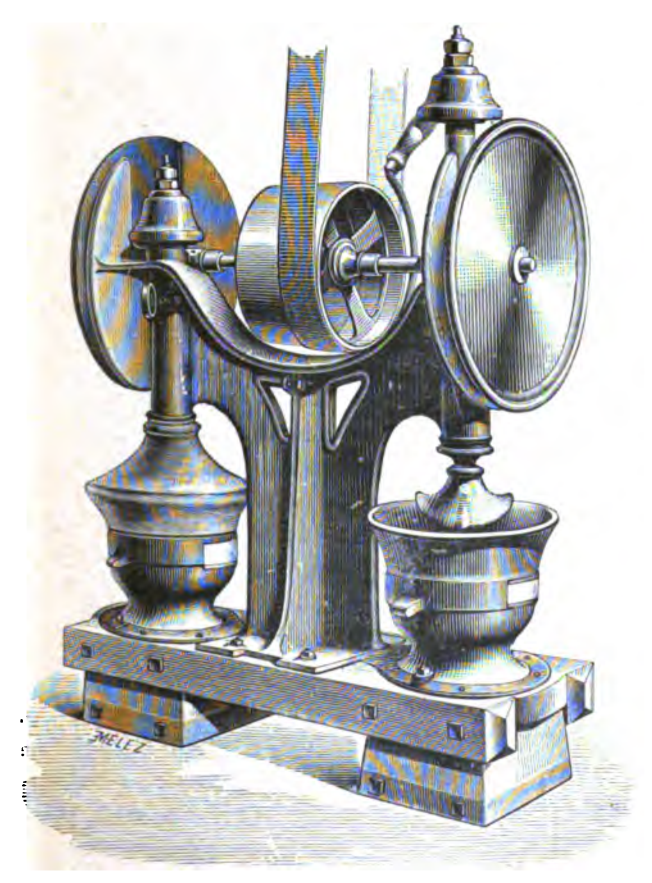


Fig. 4. — Pilerie à deux trépans marchant au moteur (Construction Savy, Jeanjean et Cie à Paris).

nent ensuite se diviser sur les cannelures, d'où elles tombent dans une rigole qui entoure la noix pour être conduites hors de l'appareil.

Un réglage permet d'écarter ou de rapprocher le disque rotatif suivant la nature des matières à traiter.

Le plateau de devant, venu de fonte avec la trémie d'alimentation, est monté sur charnière afin de faciliter le nettoyage de l'intérieur.

Nous terminerons la description des appareils de broyage par un mot sur le *pulvérisateur universel* créé récemment par la maison Beyer, et construit également par la maison Savy, Jeanjean et Cie.

Ce nouvel appareil sert à pulvériser, et classer en toutes finesses jusqu'à l'impalpable, directement, sans blutage ni tamisage des produits, les racines, iris, benjoin, écorces, fèves, grains, fleurs, etc.

La matière projetée, et brassée sans aucun échauffement, est entrainée par le courant d'air produit par cette machine dans un collecteur vertical qui l'amène dans un détendeur, d'où elle s'échappe à travers une toile à tamiser dont la finesse varie avec celle de la poudre à obtenir ; les résidus sont rejetés hors de l'appareil pour être traités à nouveau et les folles poussières évacuées par deux conduits placés au centre du détendeur, le tout dans une chambre à part où le bon produit est recueilli dans un compartiment formant trémie.

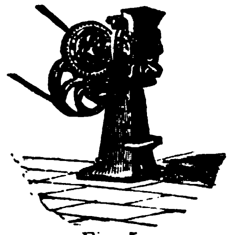


Fig. 5.
Concasseur à Iris.

Tamiseuse à mécanisme équilibré, système Beyer frères. — Le tamisage, opération essentiellement manuelle, se fait aussi mécaniquement. MM. Savy, Jeanjean et Cie construisent à cet effet des machines tamiseuses aussi simples qu'ingénieuses qui imitent parfaitement le mouvement qu'on obtient si péniblement et si lentement à la main.

Suivant l'importance du travail à exécuter, ces tamiseuses sont disposées par groupe de deux, quatre ou huit tamis (*fig*. 6).

Les tamis sont constamment agités et animés d'un triple

mouvement qui les oblige de tourner dans leurs cages. Celles-ci sont placées obliquement et mises en mouvement

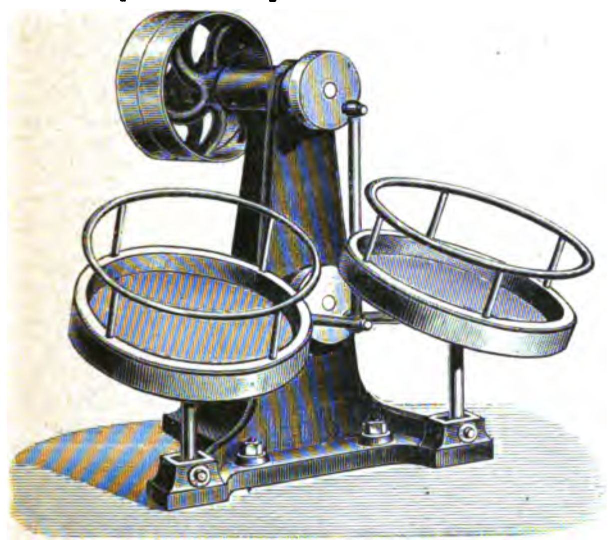


Fig. 6 — Tamiseuse à mécanisme équilibré.

par des bielles au moyen de l'arbre à manivelles, sur lequel sont placées aussi les poulies fixe et folle. Une fourche avec une poignée sert au débrayage de la courroie. Les tamis tambours à double ou triple compartiment peuvent être hermétiquement fermés par des joints en caoutchouc, nouveau système, et maintenus par trois tirants à crochets.

Fig. 7.
Bluterie tamiseuse

Ces tamiseuses peuvent être remplacées par les *bluteries-tamiseuses* (*fig.* 7) à double effet et à alimentation automatique.

EXTRACTION DES ESSENCES PAR LA DISTILLATION

Les essences, quoique ayant un point d'ébullition beaucoup plus élevé que l'eau, ont la propriété de se vaporiser

avec la vapeur d'eau. Cette vaporisation n'est pas instantanée, mais elle exige toujours un certain temps, car le plus souvent l'essence est emprisonnée mécaniquement dans les cellules végétales, tissu ligneux, etc. Par une préparation appropriée à la nature de chacune des matières, une partie de l'essence est mise plus ou moins à découvert de manière à pouvoir s'échapper sans obstacle, car le concassage a déchiré les cellules, de sorte que l'essence peut se rassembler facilement à l'état de gouttelettes. Cependant le déchirement des cellules n'est le plus souvent que partiel, et l'essence ne peut forcer les membranes des utricules et du tissu cellulaire qu'à la faveur de la chaleur qui la dilate. Lorsqu'enfin toute l'essence est mise en liberté, elle exige encore le contact soutenu de l'eau et de la vapeur d'eau qui la dissout et l'entraîne.

Pour donner à la vapeur plus de force de pénétration et abréger, par suite, la durée de la distillation, on la porte souvent à une température élevée ; mais ce moyen doit être employé avec beaucoup de circonspection, car la plupart des parfums s'altèrent sous l'influence d'une température élevée.

En outre, les températures élevées à la distillation produisent souvent le même effet que les coups de feu, si tant est qu'il ne les amènent pas ; l'essence contracte alors un goût de chaudière qui la déprécie. Ces accidents arrivent fréquemment dans la distillation à feu nu. Si les plantes sont en contact immédiat avec les parois chauffées de l'alambic, elles brûlent et subissent une sorte de distillation sèche. Or les produits de cette distillation ont une odeur repoussante, et comme ils sont volatils, ils pénètrent dans le produit de la condensation et lui communiquent leur odeur.

Dans les contrées où l'on manque d'eau, un moyen bien simple d'y remédier, est de faire retourner constamment dans la cucurbite de l'alambic les petites eaux qui coulent du

vase florentin. Le retour des petites eaux dans l'appareil devient même une nécessité lorsque l'essence distillée est d'un prix élevé et très soluble dans l'eau ; c'est le seul moyen d'éviter les pertes que pourrait entraîner la dissolution et le mélange de l'essence et de l'eau condensée.

L'APPAREIL A DISTILLER

Le procédé de la distillation appliqué à l'extraction des essences présente encore des problèmes à résoudre. Les recherches de Hesse [1], sur lesquelles nous reviendrons plus loin, nous expliquent déjà pourquoi les essences obtenues par distillation sont loin de posséder intégralement le parfum des plantes ou parties de plantes soumises à la distillation. Ce phénomène résulte de ce que: 1° les éthers contenus dans un grand nombre d'huiles essentielles sont partiellement saponifiés par la vapeur au cours de la distillation ; 2° certains composants très importants pour le parfum de l'essence passent dans l'eau de la distillation et ne peuvent en être extraits complètement par le procédé usuel de la cohobation ; de plus, ils sont partiellement décomposés ; 3° enfin, il se produit dans la distillation des produits de décomposition volatils, de mauvaise odeur, qui déprécient les parfums.

C'est pour éviter ces inconvénients que les parfumeurs ont appliqué pour certaines essences d'autres procédés d'extraction que nous étudierons plus loin.

Les appareils employés pour la distillation des essences revêtent des formes nombreuses et variées ; les divers systèmes sont cependant toujours basés sur le même principe. Au point de vue du fonctionnement, les appareils à distiller sont *simples*, c'est-à-dire que le travail de distillation est intermittent et entrecoupé par le rechargement lorsqu'une charge est épuisée ; ou bien *continus*, c'est-à-dire alimen-

(1) A. Hesse, *Berichte*, XXXIV, p. 2921.

tés sans interruption au moyen d'une pompe et d'un réservoir.

Les alambics de distillation simples sont seuls employés

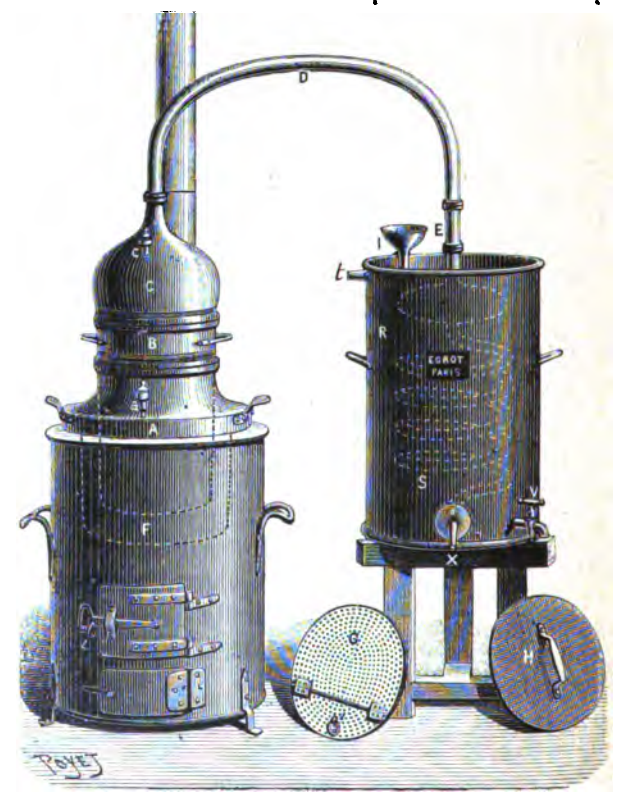


Fig. 8. — Alambic à bain-marie avec fourneau, système Egrot.

A. Cucurbite cuivre étamé. — *a*. Boîte à vis. — *B*. Bain-marie cuivre étamé. — *C*. Chapiteau cuivre étamé. — *c*. Boîte à vis. — *D*. Col de cygne. — *E*. Manchon. — *F*. Fourneau. — *G*. Grille mobile se plaçant au fond de la cucurbite. — *H*. Couvercle pouvant s'adapter sur le bain-marie ou la cucurbite. — *I*. Entonnoir. — *R*. Bâche du réfrigérant (cuivre étamé). — *S*. Serpentin étain pur. — *s*. Sortie du serpentin. — *t*. Trop-plein de la bâche. — *V*. Robinet de vidange de la bâche. — *X*. Bec à corbin.

par le fabricant d'essences ; ils sont à *feu nu* ou à *vapeur* et comportent des modifications de détail plus ou moins considérables, suivant la situation et l'importance de la fabrication.

Avant d'aborder la description des modèles les plus appréciés de ces appareils, nous donnerons en quelques mots l'explication des différentes parties d'un alambic, en prenant pour modèle celui à col de cygne.

Cet appareil se compose de quatre pièces principales qui sont : la cucurbite, le chapiteau, le col de cygne et le réfrigérant ou serpentin.

La *cucurbite* ou chaudière (*fig.* 8) est en cuivre étamé et entre dans le fourneau jusqu'aux trois quarts environ de sa hauteur où elle est munie d'un rebord destiné à la maintenir ; sur ce rebord est fixée une douille avec son bouchon à vis *a* et sert à introduire le liquide pour remplacer celui qui s'évapore, sans arrêter la distillation. La cucurbite de l'appareil à feu nu est généralement munie d'un cercle destiné à supporter le bain-marie ; elle est en même temps munie de deux anses destinées à faciliter son maniement. Dans le fond de la cucurbite vient se placer une *grille* ronde G percée de trous et munie de pieds qui la supportent et l'éloignent de 8 à 10 centimètres du fond.

Le *bain-marie* est un vase B en cuivre, étamé à l'intérieur seulement ; il est supporté par la cucurbite dans laquelle il entre presque complètement ; il est muni de deux cercles faisant joint, l'un avec la cucurbite l'autre avec le chapiteau. Il est complété par un couvercle H à fermeture hermétique.

Le *chapiteau* C est une pièce en cuivre étamé à l'intérieur ; sa forme est celle d'un entonnoir renversé. Il est garni à chacune de ces deux extrémités d'un cercle-collet en cuivre, s'adaptant, l'un à la cucurbite ou au bain-marie, l'autre au col de cygne qu'il reçoit.

Le *col de cygne* est un tuyau de cuivre D formant demi-cercle et reliant l'alambic au réfrigérant ; il est complété par un manchon E qu'on adapte lorsqu'on fait une distillation au bain-marie. Le col de cygne peut être plus ou moins élargi, suivant que l'on désire que le départ des vapeurs se fasse plus

ou moins vite ; on peut lui donner aussi plus de développement afin d'opérer une partie de la condensation par l'air ambiant.

Le *réfrigérant* ou *serpentin* est un long tuyau d'étain ou de cuivre ; il est relié par son extrémité supérieure avec le col de cygne par un cercle-collet appelé *lentille*. Le serpentin est enfermé dans une bâche R munie de deux anses ; à à sa base se trouve un robinet. L'eau froide y entre par un entonnoir établi à son extrémité inférieure, et l'eau chaude s'en écoule par un trop plein T placé en haut du vase. Enfin à son extrémité inférieure s'ajoute le *bec à corbin* X permettant de recevoir dans le récipient le produit de la distillation condensé dans le serpentin. Le réfrigérant repose sur un massif en briques ou sur un tréteau en chêne solidement construit.

Telles sont les parties essentielles de tout appareil à distiller simple ; l'une ou l'autre d'entre elles peut recevoir certaines modifications suivant le but qu'on se propose, mais le principe reste toujours le même.

Dans la fabrication des essences, le condenseur ou réfrigérant a une certaine importance ; il a la forme d'un serpentin comme dans l'appareil que nous venons de décrire. ou bien la forme d'un faisceau tubulaire. Le condenseur tubulaire se compose d'un cylindre dans lequel se trouve un système de tubes parallèles ; les vapeurs venant de la cucurbite traversent ces tubes, tandis que le cylindre est constamment alimenté d'eau froide ; ou bien encore, l'eau coule par le système tubulaire, tandis que les vapeurs se rendent dans le cylindre et y sont condensées.

La condensation des vapeurs dans le réfrigérant repose sur les principes suivants ; pour liquéfier un corps solide, pour vaporiser un corps liquide, il faut l'intervention de la chaleur ; cette chaleur est absorbée par le corps solide à liquéfier ou par le liquide à vaporiser. Si donc on veut liquéfier un corps qui est à l'état de vapeur ou solidifier

un liquide, il faut enlever la chaleur absorbée ; on y arrive par le refroidissement.

Pour se condenser, les vapeurs abandonnent donc à l'eau de réfrigération la chaleur qu'elles ont absorbée : l'eau s'emparant de cette chaleur, finit par s'échauffer. Il faut donc la renouveler sans cesse. La quantité de chaleur nécessaire à un liquide pour se vaporiser est d'autant plus petite que la pression atmosphérique est plus faible. Par conséquent, la distillation s'effectuera à une température beaucoup plus basse dans le vide partiel (le vide absolu ne peut être atteint pratiquement) que dans l'appareil ouvert à l'air. C'est sur ce principe qu'est basé la distillation dans le vide dont nous aurons à parler plus loin.

Le vase destiné à recevoir l'essence mélangée d'eau qui coule de l'extrémité inférieure du serpentin est le *vase florentin* décrit plus loin. C'est un vase fait ordinairement en verre ; il est muni d'un bec qui part de sa base et s'élève presqu'au niveau du col ; par ce bec l'eau s'écoule d'une manière continue, tandis que l'essence plus légère que l'eau occupe la partie supérieure du vase. Lorsque l'essence est plus lourde que l'eau, celle-ci s'écoule par le haut tandis que l'essence occupe le fond du vase.

En ce qui concerne les dimensions de l'alambic, la cucurbite ne doit pas être trop haute afin que les matières ne s'y tassent pas ; — elle peut être agrandie en diamètre sans inconvénient.

Règles à observer dans la distillation des essences. — 1° Ne pas oublier de placer les substances solides, quelles qu'elles soient, sur le diaphragme articulé posé à plat au fond de la cucurbite ;

2° Choisir les plantes fraîches le plus possible, cueillies par un temps sec et chaud et avant leur complet épanouissement ; diviser les substances si elles sont sèches ou dures, de manière à favoriser l'émission des huiles essentielles ;

3° Distiller rapidement tout en évitant les coups de feu ;

4° Lorsque le degré d'ébullition des essences est supérieur à 200°, additionner l'eau de sel marin (gros sel de cuisine) jusqu'à saturation ;

5° Dans les rectifications d'essences, — dont le résultat est de les obtenir plus pures, ajouter également du sel marin ;

6° Faire toujours servir aux distillations répétées sur des substances de même nature, les eaux ayant déjà servi à de précédentes opérations et plus ou moins chargées, par conséquent, des principes volatils aromatiques ;

7° Pour les essences fluides, rafraîchir fréquemment le serpentin ; pour celles, au contraire, qui ont une tendance à s'épaissir facilement, laisser l'eau du réfrigérant se tiédir jusqu'à 30 ou 40°, surtout vers la fin de la distillation ;

8° Avant de décanter, quand il en est besoin, le contenu du récipient florentin ou du vase qui le remplace, laisser reposer le liquide produit, de manière à permettre aux molécules d'essence de se réunir soit au fond, soit à la surface de l'eau, suivant leur densité.

Les appareils employés pour la distillation des essences sont les suivants :

1° Appareils à feu nu ou à bain-marie ;

2° Appareils à vapeur ;

3° Appareils à vide.

1° Appareils à feu nu

Alambic à bain-marie avec fourneau

Nous avons pris cet appareil (*fig.* 8) comme modèle pour la description de l'appareil à distiller. La légende qui l'accompagne permet de se faire une idée de son fonctionnement.

On met les plantes dans le bain-marie B (*fig.* 9) avec l'eau et on chauffe. Si l'on veut augmenter la température

d'ébullition de l'eau, ce qui est à recommander pour la distillation des essences difficilement volatiles, on y ajoute du sel de cuisine. La distillation ne tarde pas à commencer ; les vapeurs se condensent dans le serpentin et le liquide coule dans le vase florentin. L'essence plus légère que l'eau y occupe la partie supérieure, et lorsque l'eau atteint une hauteur suffisante, elle s'écoule par le bec partant de la base tandis que la couche d'essence augmente à mesure que la distillation avance. On place souvent plusieurs vases florentins les uns au-dessous des autres de manière à faire couler l'eau du premier dans le deuxième, de celui-ci dans le troisième, etc. L'essence restée en dissolution dans l'eau sortant du premier vase a ainsi le temps de s'en séparer dans le deuxième et le troisième, etc.

A mesure que la distillation avance, le niveau de l'eau baisse dans l'alambic, ce qu'on observe sur le niveau d'eau partant de la partie inférieure de la cucurbite. Le verre du niveau d'eau est gradué et permet ainsi de lire la hauteur de l'eau dans la cucurbite. Lorsque ce niveau baisse jusqu'à un point à déterminer expérimentalement, il faut remettre de l'eau dans l'appareil, si l'on ne veut pas interrompre la distillation.

La distillation est considérée comme terminée lorsque l'eau coulant du vase florentin est inodore.

Pour extraire les restes d'essences des petites eaux, on emploie deux procédés : 1° on distille plusieurs fois le même liquide, l'essence qui s'en sépare distille alors avec la première partie de l'eau ; 2° la cohobation proprement dite, qui consiste à reverser les petites eaux sur de nouvelles plantes qu'on soumet à la distillation : dans ce cas, le liquide se sature complètement d'essence et n'est plus susceptible d'en dissoudre davantage. Cette eau parfumée est mise directement dans le commerce ou bien redistillée directement.

Bain-marie percé.

Le bain-marie percé (*fig.* 9) n'est autre chose qu'un bain-marie ordinaire dont la partie rentrant dans la cucurbite est percée de trous. Ce vase sert à contenir les substances que l'on veut soumettre à une chaleur plus forte que celle qu'on pourrait leur communiquer à l'aide du bain-marie ordinaire. Le bain-marie percé ne plonge pas dans l'eau bouillante ; les substances qu'il contient sont soumises à l'action de la vapeur d'eau émise par le liquide en ébullition dans la cucurbite. On n'a donc point à redouter le contact des plantes avec les parois de la cucurbite comme

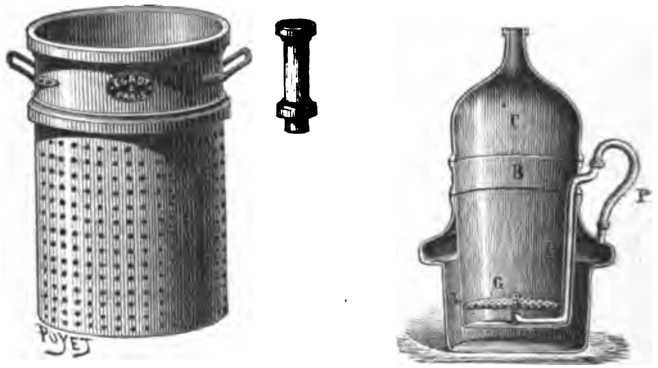


Fig. 9. — Bain-marie percé. Fig. 10. — Détails du système Soubeyran.

cela se produit fréquemment ; elles ne sont exposées ni à s'attacher, ni à brûler, et l'on est toujours certain d'obtenir des produits fins, exempts de goût d'empyreume.

Addition du système Soubeyran. — On ajoute quelquefois au bain-marie un petit dispositif spécial inventé par Soubeyran. Ce dispositif (*fig.* 10) consiste en un tuyau P servant à mettre en communication directe la vapeur de la cucurbite avec le bain-marie ; un autre tuyau de cuivre recourbé vient se joindre à lui et descend intérieurement le long des parois, se recourbe et s'ouvre vers le milieu du fond du bain-marie. Un diaphragme G, criblé de trous, porté

par plusieurs pieds qui le tiennent soulevé au-dessous de l'orifice du conduit à vapeur, et muni de deux anses pour l'introduire ou le retirer à volonté, reçoit les fleurs ou plantes que l'on veut distiller. Ce système équivaut à une distillation à la vapeur, puisque les plantes ne sont pas en communication directe avec l'eau de la cucurbite et que leur isolement est complet.

Colonne à fleurs et vase extractif, syst. Egrot. — La colonne à fleurs (*fig.* 11) est un cylindre de même dia-



Fig. 11. — Colonne à fleurs et vase extractif.

mètre que le bain-marie, sur lequel elle peut s'adapter ainsi que sur la cucurbite. La partie qui vient se poser sur la cucurbite est fermée par un diaphragme fixe, percé de trous, lequel supporte lui-même quatre ou cinq autres diaphragmes munis d'anses, qui reposent les uns sur les autres, étant chargés chacun d'une couche de plantes ou de fleurs.

Le vase extractif, imaginé par M. Egrot père, est un petit cylindre placé au-dessous de la colonne à fleurs pour recueillir et expulser les matières visqueuses des fleurs; ces

matières, entraînées par les petites eaux, retomberaient dans le bain-marie ou la cucurbite. D'où il résulte que, tout en obtenant des produits plus purs, on peut faire toute une série d'opérations sans avoir à changer l'eau de la cucurbite, puisqu'elle n'est pas souillée ; il suffit d'y ajouter après chaque distillation une quantité d'eau équivalente au produit distillé.

Alambic simple à feu nu pour la distillation des essences.

L'alambic simple à feu nu pour la distillation des essences (*fig.* 12) rappelle celui employé à Grasse et généra-



Fig. 12. — Alambic à essence à feu nu, système Egrot.

lement dans les contrées où la production des essences est pratiquée depuis longtemps.

Les plantes sont introduites dans l'alambic en cuivre par le tampon de chargement; elles sont séparées du contact du fond par une grille en cuivre très solide. L'eau qui doit baigner les plantes est introduite par un robinet fixé sur la bâche du réfrigérant et communiquant avec la cucurbite par un tuyau spécial. On accélère ainsi l'opération en employant l'eau déjà chaude du réfrigérant.

La cucurbite est placée dans un fourneau en maçonnerie qui peut être remplacé sur demande par un fourneau en tôle. La distillation s'effectue à la manière ordinaire. Les vapeurs s'élèvent par le col de cygne D et vont se condenser dans un réfrigérant spécial contenu dans la bâche en tôle R. Ce réfrigérant en cuivre étamé présente les avantages des serpentins employés jusqu'ici, mais il est disposé de telle façon qu'il peut être facilement démonté en quelques instants et nettoyé dans toutes ses parties intérieures. Le remontage se fait aussi très facilement.

Le col de cygne est également démontable au moyen du raccord rapide et des verrous *z* système Egrot. Cette facilité de nettoyage, jointe à la simplicité de l'appareil, fait de ce dernier un type auquel ne sauraient être comparés les appareils de même genre employés communément.

Alambic à bascule, système Egrot, b.s.g.d.g.

La maison Egrot, bien connue des fabricants d'essences par les nombreuses installations de ses appareils, a fait breveter récemment un nouvel alambic à feu nu pour la distillation des essences. Il se compose d'une chaudière en cuivre placée dans un fourneau, entièrement isolée des parois de l'alambic, et munie d'un système de basculement aussi simple qu'ingénieux, destiné à faciliter la vidange de l'appareil après l'achèvement de la distillation. Il suffit de tirer le verrou K et de faire un petit effort sur la poignée H pour porter la cucurbite en avant du fourneau et la renverser.

Le panier métallique M a une forme spéciale ; il est destiné à recevoir les matières à distiller. Il porte un couvercle perforé qui empèche les matières d'être projetées dans le chapiteau par la violence de l'ébullition, et qui, à la fin de la distillation permet, en basculant l'alambic, de vider séparément le liquide et les matières solides en retirant le

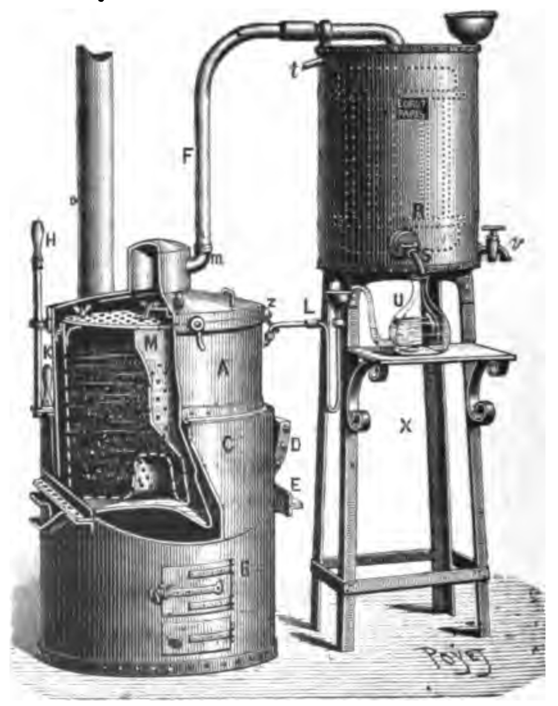


Fig. 13. — Alambic à bascule, système Egrot.
Retour des petites eaux dans la cucurbite.

couvercle. Après rinçage, on repousse l'alambic dans le fourneau et on remplit le panier pour une nouvelle opération.

Le réfrigérant de cet alambic est disposé de manière à pouvoir être démonté très rapidement pour le nettoyage de toutes ses parties.

Comme le montre la figure, le support qui porte le réfri-

gérant ainsi que le vase florentin, est disposé de telle sorte que les petites eaux retournent constamment dans l'alambic par le tuyau L.

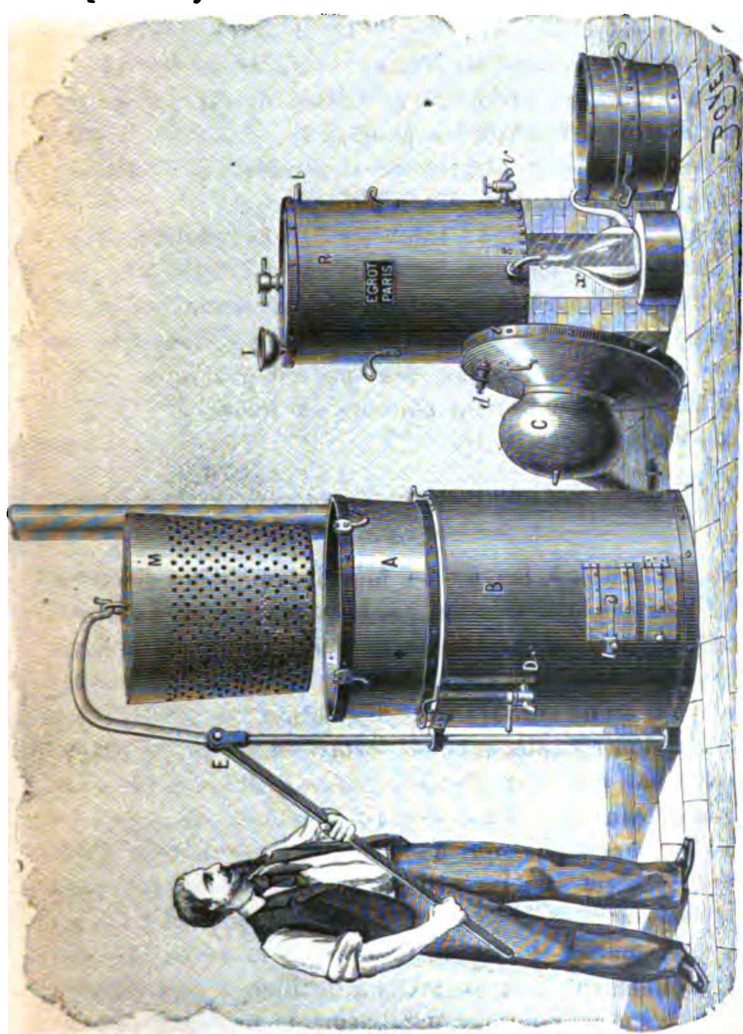


Fig. 14. — Appareil à essence avec panier métallique et système de levage.

Ces sortes d'appareils se recommandent tout particulièrement par la grande facilité que présente leur maniement ;

ils peuvent être également installés dans un fourneau en maçonnerie ou montés sur roues.

Un autre modèle construit sur le même principe que le précédent est celui de la figure 14. Il se compose d'une chaudière en cuivre munie d'une soupape de sûreté, placée dans un fourneau ordinaire et contenant un panier en cuivre destiné à recevoir les plantes. Ce panier est disposé de telle sorte que les plantes soient soumises à l'action de la vapeur d'une manière bien uniforme.

Un appareil de levage à balancier fixé au fourneau facilite beaucoup la vidange. Le chapiteau joint hermétiquement avec la cucurbite au moyen d'un système de joint à verrous supprimant le lutage ; le col de cygne est fixé au moyen de raccords rapides. Cet appareil peut être également muni d'un dispositif assurant le retour des petites eaux dans la cucurbite.

Alambic basculant à bain-marie et à vapeur, système Egrot, breveté s.g.d.g.

La distillation à feu nu ne fournit jamais des essences aussi fines que la distillation par la vapeur ; le contact prolongé des fleurs ou plantes avec l'eau bouillante exerce une influence nuisible sur le parfum ; en outre, de quelque précaution qu'on entoure cette distillation, on n'arrive jamais à éviter complètement la formation des goûts empyreumatiques qui sont d'autant plus nuisibles à l'essence qu'elle est plus fine. Mais, d'un autre côté, il n'y a que les fabriques importantes qui aient intérêt à installer un générateur, de sorte que les maisons de petite et de moyenne importance sont obligées de s'en tenir à l'appareil à feu nu ou à bain-marie. M. Egrot, toujours à la recherche des perfectionnements aux appareils à distiller, a créé un type d'alambic spécial pour les établissements ne disposant pas d'un générateur. Cet appareil fonctionne à la manière du système Soubeyran décrit à la figure 10, avec cette diffé-

rence que la vapeur peut ici atteindre une certaine pression, ce qui permet d'imprimer plus de rapidité à la distillation et de mieux épuiser les matières. La vidange se fait par le basculement, sans qu'on ait à vider l'eau du bain-marie. Voici, du reste, le mode de procéder pour le déchargement :

On défait le joint à verrous de l'alambic et le raccord ra-

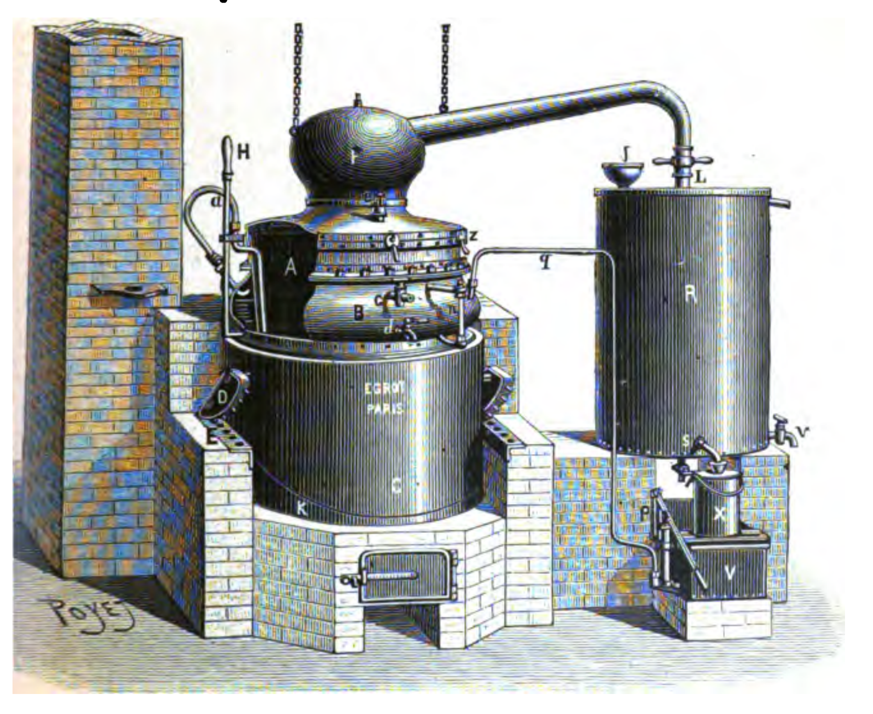


Fig. 15. — Alambic à bain-marie.

pide L, on enlève le chapiteau soit à la main si l'appareil est petit, soit au moyen d'un contrepoids comme l'indique la figure, on incline doucement l'appareil en avant au moyen de la poignée H, et on vide le contenu de l'alambic.

Lorsque l'alambic est remis dans sa position normale, on le remplit de nouveau de plantes, et on recommence à

distiller immédiatement, puisque la cucurbite est restée pleine d'eau et de vapeur.

L'appareil est muni de tous les organes réglementaires de sûreté : soupape, niveaux, robinets de jauge ; il est d'une construction soignée et solide, son emploi ne présente aucun danger.

La figure 15 représente, joint à l'appareil, un récipient à essence, système Egrot, en cuivre étamé, démontable, remplaçant avantageusement le vase florentin dont on connaît la grande fragilité. Les petites eaux s'écoulent dans un bac V où s'achève la séparation de l'essence et sur le côté duquel est fixée une pompe spéciale qui permet de les renvoyer dans l'alambic. On peut aussi faire rétrograder les petites eaux d'une manière automatique et continue.

L'alambic peut être également monté sur un fourneau en tôle.

DISTILLATION PAR LA VAPEUR

Si la distillation au bain-marie permet d'éviter les coups de feu, elle n'est pas parfaite, en ce sens qu'on n'atteint que difficilement les températures voulues pour la distillation de certaines matières ; en outre, lorsque l'appareil n'est pas d'une construction bien comprise, l'essence prend un goût empyreumatique par suite de la décomposition de certains résidus organiques.

Le travail avec les appareils à vapeur peut être effectué de deux manières : ou bien on charge les plantes dans la cucurbite avec de l'eau, en chauffant par l'extérieur avec de la vapeur à 3 atm. ; ou bien on les place directement sur un fond perforé sous lequel on injecte la vapeur. Pour le premier mode de travail, l'appareil à double fond peut seul être employé. La deuxième méthode est la plus généralement suivie. On place les plantes sur le fond perforé, on les tasse légèrement s'il y a lieu, puis on met le chapiteau en place, à moins que le chargement ne se fasse par une

ouverture spéciale. On injecte alors de la vapeur sous le fond perforé. Un anneau tubulaire placé au fond de l'appareil assure sa répartition uniforme sur toute la surface du fond perforé, elle prend alors une pression uniforme dans toute la cucurbite et reste à une température constante de 100°, lors même qu'elle serait plus élevée au moment de l'injection.

La distillation par la vapeur est plus rapide, les vapeurs d'essence restent moins longtemps en contact avec les vapeurs d'eau, parce que, à mesure que celle-ci pénètre dans les plantes, elle en chasse celle qui y a pénétré auparavant ; d'un autre côté, il est très facile de régler la température au moyen de la tension des vapeurs. La quantité de vapeur à condenser est, il est vrai, plus considérable lorsqu'on distille par la vapeur ; il s'ensuit que les condenseurs doivent être mieux installés que pour la distillation à feu nu. Par suite, la perte d'essence dans les petites eaux serait plus grande si on ne les faisait pas rétrograder. Il est clair aussi que moins l'essence est soluble, plus il faudra injecter de vapeurs.

L'emploi de la vapeur directe surchauffée n'est possible que dans quelques cas assez rares, vu la grande sensibilité des essences à la chaleur.

Il est important que la vapeur injectée dans l'appareil soit bien sèche. A cet effet, on la fait souvent passer par un appareil à chicanes. Dans son passage à travers cet appareil, les gouttelettes d'eau entraînées sont retenues et se rassemblent au fond ; on les élimine par la manœuvre d'un simple robinet.

La vidange s'opère, soit par un trou d'homme situé un peu en dessous du faux fond, soit par un tronçon qui part du fond de l'alambic lorsque celui-ci ne possède pas de faux fond ; dans ce dernier cas un rinçage à l'eau complète la vidange. Le rinçage à l'eau, et même à la vapeur, est indispensable pour le nettoyage de l'appareil ; c'est une

opération qu'il ne faudrait jamais omettre avant de commencer la distillation après une longue interruption ou pour distiller des matières ayant un autre parfum.

En ce qui concerne l'état de division des matières à distiller, il varie évidemment avec leur nature même. Si l'essence est très volatile ou facilement oxydable, les plantes doivent être distillées fraîches. Tel est le cas pour les roses, les fleurs d'oranger, les fruits ou écorces d'aurantiacées. Pour les plantes dont l'essence est moins délicate, on peut les distiller sèches. Elles présentent alors l'avantage de pouvoir être transportées au loin et conservées pendant un certain temps ; en outre, leur distillation est plus économique, puisqu'on a moins d'eau à vaporiser.

A Grasse, le seul appareil employé est l'alambic à chauffage à double fond, car la plupart des fleurs : rose, oranger, jasmin, etc., sont distillées non seulement dans le but de retirer la partie odorante, qui est l'huile essentielle, mais aussi pour en recueillir les eaux distillées qui sont estimées et recherchées. L'emploi de la vapeur directe serait mauvais par suite de la température élevée à laquelle la vapeur est introduite dans les fleurs, ce qui provoquerait une décomposition partielle des produits odorants qui, distillant avec l'essence, lui donneraient une odeur désagréable.

On opère comme suit : on remplit la cucurbite de fleurs et d'eau, de façon que les matières n'occupent pas plus des deux tiers de l'appareil, et on amène l'eau à la température d'ébullition en faisant arriver la vapeur dans le double fond. Les cellules des fleurs qui renferment l'huile essentielle, sous l'influence de l'eau bouillante, se distendent, se ramollissent et même se déchirent, et cette huile est mise en liberté ; les vapeurs qu'elle émet à la température où se produit l'ébullition sont entraînées avec la vapeur d'eau, elles se condensent dans le réfrigérant et l'eau de condensation mélangée du produit odorant est recueillie dans un essencier où, par suite de la différence de densité, elles se séparent.

La distillation a donc eu pour effet de séparer mécaniquement les parties volatiles odorantes des fleurs, des matières ligneuses et herbacées, et l'habileté du distillateur consiste précisément à éviter que l'essence recueillie soit souillée de produits étrangers, provenant de la décomposition des constituants des fleurs, tels que les hydrates de carbone, les matières albumineuses, azotées, etc. Ces produits à odeur nauséabonde communiquent aux essences une odeur différente de celle de la fleur, qui les fait classer parmi les produits de qualité inférieure.

Un grand reproche que l'on peut faire au procédé par distillation, c'est de donner un produit qui ne rappelle que de très loin le parfum de la fleur ; de plus, on ne peut pas l'employer pour toutes les fleurs. Par suite de l'action de l'eau sur les divers composants des essences (terpènes, alcools, aldéhydes, cétones, éthers, etc.), l'essence obtenue diffère légèrement comme composition de celle contenue dans la fleur avant son traitement ; en effet, les terpènes peuvent subir des transpositions moléculaires, les aldéhydes des polymérisations, les éthers des saponifications, ce qui fait que le produit résultant a perdu toute la suavité des fleurs fraiches. Cependant on l'emploie sur une grande échelle, car il présente l'avantage de pouvoir traiter une grande quantité de fleurs rapidement et d'une façon peu coûteuse ; la main-d'œuvre est pour ainsi dire négligeable et la seule dépense qu'il nécessite réside dans le chauffage.

Il est souvent utile de diviser les plantes et de les humecter avant de les charger dans l'appareil à vapeur ; il y a des cas cependant où les plantes ou graines ne doivent pas être divisées. Nous indiquerons dans le cours de ce travail ce qu'il y a lieu de faire pour chaque essence en particulier.

Alambic à vapeur, système Egrot.

Cet appareil (*fig.* 16), entièrement en cuivre étamé, ne diffère du modèle que nous avons pris comme type de notre

description (*fig.* 8) que par les dispositions adoptées en vue du chauffage par la vapeur, qui est injectée dans un double fond B. La légende qui accompagne la figure 8 explique suffisamment les différents organes de l'appareil ; nous n'y insisterons donc pas.

Cet appareil qui fonctionne depuis de longues années

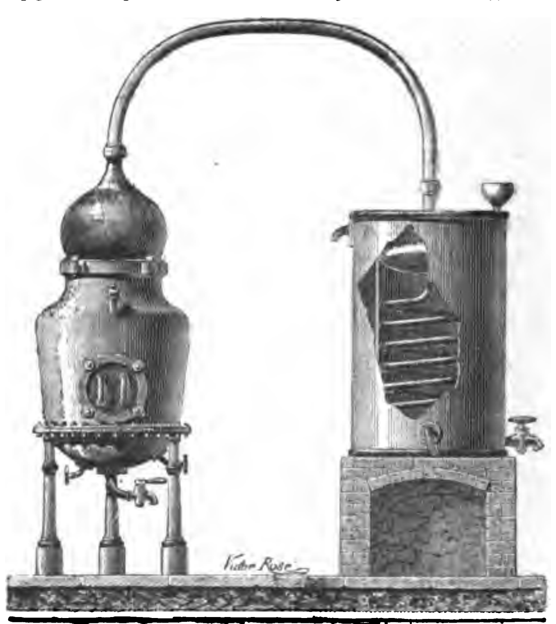


Fig. 16. — Alambic à vapeur, système Egrot.

dans un grand nombre d'usines, vient de recevoir d'importants perfectionnements de détail qui en font un appareil parfait.

Alambics à vapeur à bascule,
système Egrot, breveté s.g.d.g.

L'alambic à vapeur à bascule, à grand travail, est en cuivre épais. La cucurbite est entourée complètement d'une seconde paroi sur laquelle sont fixés les tourillons qui reposent sur des pieds en fonte (*fig.* 17).

Selon que la matière doit être distillée rapidement ou

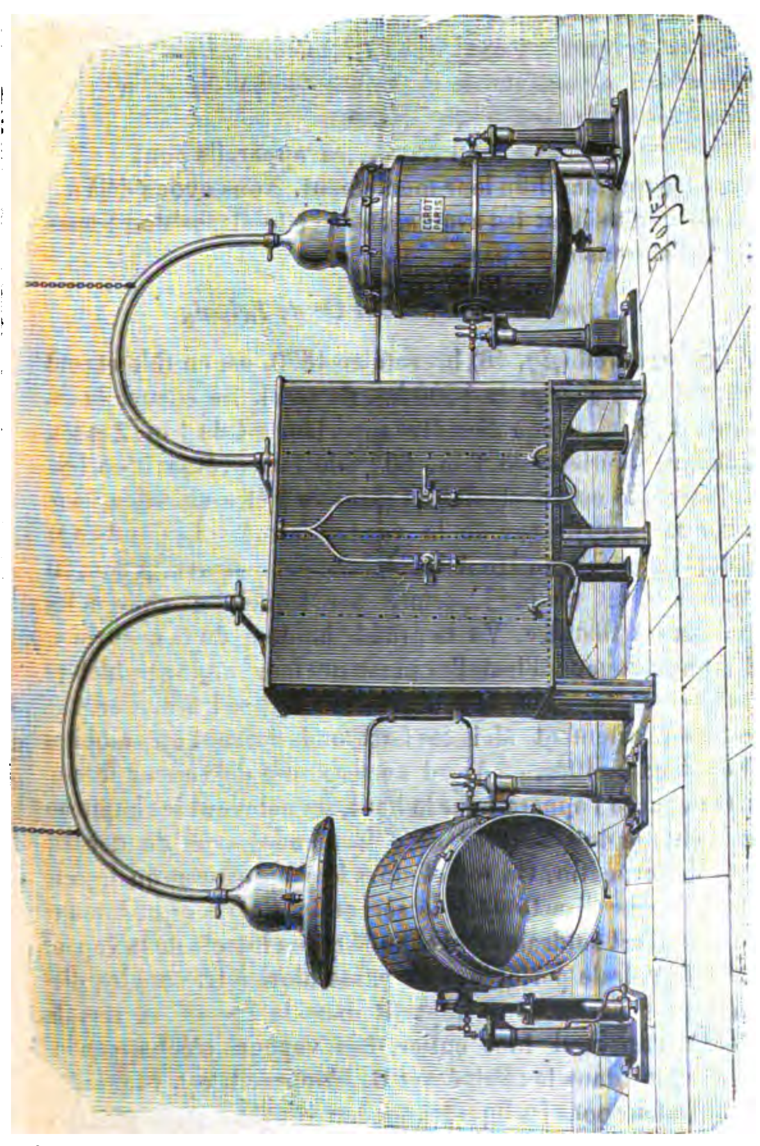


Fig. 17. — Alambic à vapeur à bascule, système Egrot.

lentement, à température élevée ou au bain-marie, l'espace

compris entre les deux parois reçoit de la vapeur ou de l'eau chauffée par la vapeur.

Le réfrigérant présente une surface considérable, en rapport avec l'importance de la surface de chauffe, et la distillation peut être poussée rapidement.

Comme le montre la gravure, les appareils sont basculants, ce qui simplifie leur maniement. Nous avons déjà fait ressortir plus haut les avantages de cette disposition : nous n'y insisterons donc pas.

Appareil Schimmel et Cie de Leipzig

Cet appareil (*fig.* 18) breveté en 1880, est en tôle et peut recevoir une charge de 2 500 kg. de carvi. Sa cucurbite est haute de 3 m. 1, son diamètre supérieur est de 1 m. 2 et son diamètre inférieur de 1 m. 60 ; elle est revêtue d'un bon isolant ; elle est construite de manière à être chauffée dans toute sa hauteur par de la vapeur fermée. Le fond de la cucurbite ou chaudière A est légèrement concave. A 0 m. 20 au-dessus est un fond perforé sur lequel on charge les matières à distiller. Vu la grande hauteur de la cucurbite, il est avantageux d'installer plusieurs faux fonds semblables les uns au-dessus des autres afin d'empêcher les matières de se tasser fortement. Mais ces faux fonds doivent être mobiles et en deux moitiés, eu égard au serpentin de vapeur fermé.

On charge l'appareil par le haut, en enlevant le chapiteau et la charge doit s'élever de 0 m. 20 au-dessus du dernier tour de serpentin. On remet alors le chapiteau et on injecte de la vapeur directe dans le serpentin. Ce n'est que lorsque l'appareil est suffisamment chauffé qu'on injecte de la vapeur dans la spirale perforée, elle passe alors à travers les diaphragmes perforés, se répartit dans la masse et remplit bientôt l'appareil tout entier. Les vapeurs s'échappent et s'engagent dans le réfrigérant B. L'appareil est muni d'un rectificateur pour les liquides aqueux venant du récipient. Ce liquide se rassemble d'abord en C, de là il va au rectificateur

jusqu'à ce qu'il soit suffisamment rempli. On vaporise alors le liquide au moyen du serpentin fermé.

L'importante quantité de matière chargée en A représente cet avantage que la vapeur qui la traverse se charge d'une grande quantité d'essence. Mais, il faut faire en sorte que la vapeur ait une température uniforme, ce qu'on n'obtient qu'avec la vapeur sous pression et par le serpentin. Les objections ne manquent pas contre l'emploi de la vapeur

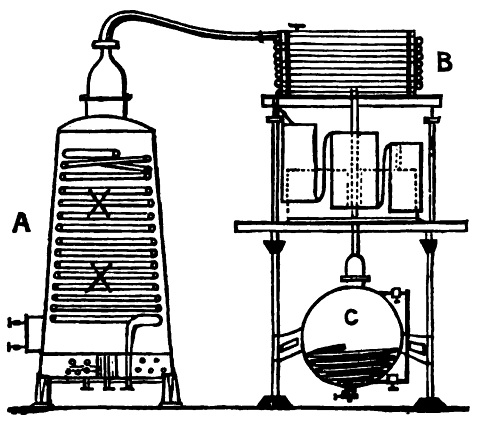


Fig. 18. — Appareil à distiller, système Schimmel et Cie.

sous pression; mais l'appareil Schimmel fournit de bons résultats et l'emploi de la vapeur sous pression n'y présente pas d'inconvénients.

Pour retourner les matières soumises à la distillation, notamment dans les parties supérieures de l'appareil, l'inventeur le munit d'agitateurs horizontaux à palettes mus par l'extérieur.

Les réfrigérants comprennent plusieurs faisceaux de cylindres, à double enveloppe; les produits de la distillation coulant par les tuyaux et l'eau de réfrigération par la double enveloppe. L'eau suit un courant inverse à celui du produit de la distillation.

Appareils à distiller dans le vide

Dans leur compte-rendu d'Avril 1890, Schimmel et Cie écrivent ce qui suit :

« Après des essais qui ont duré depuis des années, nous avons enfin réussi à résoudre le problème de la distillation dans le vide d'une manière pratique. Le premier appareil de ce genre, de grandes dimensions, a été construit dans nos propres ateliers. Les résultats qu'ils nous a fournis jusqu'à ce jour nous permettent d'affirmer que la distillation des essences dans le vide est une conquête précieuse pour notre industrie. Le vide auquel nous atteignons nous permet de supprimer les inconvénients de l'emploi de la chaleur sur les essences délicates, facilement décomposables ; leur qualité est de beaucoup supérieure à celle des essences fabriquées d'après les anciens procédés. »

Depuis cette époque, on n'a pu obtenir de la maison Schimmel aucun nouveau renseignement, ni directement, ni indirectement. Il ne nous reste donc qu'à examiner la question au point de vue théorique, d'indiquer les efforts qu'on a faits pour la résoudre en pratique et de décrire les appareils qui ont été construits.

Le principal inconvénient de la distillation sous la pression atmosphérique consiste en ce que les essences y perdent, sous l'influence de la chaleur nécessaire à la distillation, la finesse de leur parfum, surtout lorsqu'elles sont longtemps en contact avec le métal chauffé des appareils. Le contact prolongé des vapeurs est également nuisible à la finesse du parfum qui contracte très souvent le goût d'alambic.

Il est clair que pour supprimer ces inconvénients il faut :

1° Distiller à une température relativement basse ;

2° Evacuer rapidement les vapeurs de la cucurbite ;

3° Les condenser rapidement.

La distillation dans le vide peut seule réaliser les deux

premières conditions ; pour condenser rapidement les vapeurs il faut un condenseur énergique, dont l'action doit être encore plus rapide pour des vapeurs à une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Ces principes sont tellement connus qu'il nous suffit de les indiquer ici. Le point d'ébullition d'un liquide dépend de sa nature et de la pression atmosphérique. A une pression barométrique de 760$^{m}/_{m}$ l'eau bout à 100° ; sur les montagnes élevées (sur le Mont Blanc par exemple), elle bout à 85° ; dans le vide plus ou moins complet elle bout à une température très basse, comme le montre le petit tableau qui se trouve plus loin.

Inversement, dans un appareil fermé l'eau bout à une température supérieure à 100° à cause de l'augmentation de pression résultant du non dégagement des vapeurs. Si l'on vaporise un liquide, de l'eau par exemple, l'eau conserve la température d'ébullition aussi longtemps qu'elle bout, la chaleur qui lui est communiquée servant sans cesse à con-convertir l'eau en vapeur. On dit que la chaleur devient latente. Pour amener un kg. d'eau de 0° à l'état de vapeur, il faut 636,2 calories, c'est-à-dire le même nombre de calories nécessaires pour amener 636,2 kg. d'eau de 0 à 1°. Or cette chaleur latente, la vapeur l'abandonne si on la condense par refroidissement. Supposons qu'il faille transformer 1 kg. de vapeur à 100° en eau à 0°, il faut enlever à cette vapeur 636 calories, ce qui exige 636 grammes d'eau à 0°.

Les considérations suivantes feront ressortir les avantages que présente l'emploi des appareils à vide lorsqu'il s'agit de traiter certains produits à une basse température et à l'abri de l'air, ou de les soumettre pendant un temps relativement court à l'action de la chaleur pour en opérer la distillation :

1° Les points d'ébullition sont considérablement abaissés par suite de la diminution de pression absolue résultant de l'extraction de l'air de la capacité sous laquelle s'effectue la distillation ou l'évaporation.

Le tableau ci-dessous indique les températures d'ébullition de l'eau ou des vapeurs d'eau à diverses pressions, depuis la pression atmosphérique moyenne (760 millimètres) jusqu'au vide absolu qu'il est impossible d'atteindre en pratique.

	Pression atmosphérique											Vide absolu
Degrés de vide. . .	0	40	60	65	68	70	71	72	73	74	75	76
Pression absolue en centimètres de mercure.	76	36	16	11	8	6	5	4	3	2	1	0
Point d'ébullition de l'eau ou température des vapeurs .	100°	80°	62°	54°	47°	42°	38°	34°	29°	23°	12°	—

2° En opérant à l'abri de l'air et à une température relativement basse, on supprime l'action oxydante de l'air sur les produits mis en œuvre ;

3° L'écart entre les points d'ébullition des composants d'un mélange à distiller n'étant pas toujours le même dans le vide ou à la pression atmosphérique, la plus grande étendue de ces écarts peut faciliter les séparations ;

4° Comme la distillation s'opère à plus basse température dans le vide qu'à la pression atmosphérique, les réactions qui auraient lieu entre les divers éléments du liquide à distiller ne se produisent pas ou sont atténuées ;

5° L'abaissement du point d'ébullition, et par conséquent de distillation, produit par le vide, peut faciliter beaucoup l'opération et même permettre de distiller certains corps qui se décomposeraient sous l'influence d'une température élevée. Ainsi, certaines résines qui ne sont pas volatiles à la pression atmosphérique distillent sous vide ; d'autres corps ne distillent à la pression atmosphérique qu'en subis-

sant des décompositions plus ou moins importantes, amenant souvent des pertes considérables.

De toutes ces indications sur l'appareil à vide pour extraire les essences des plantes, ressort le mode d'installation général d'un appareil de ce genre, surtout si l'on tient compte de l'expérience faite en sucrerie pour l'emploi des appareils à vide. La chaudière de l'appareil aura donc la forme qu'elle a habituellement dans les appareils à vide, c'est-à-dire qu'elle sera sphérique ou ovoïde. Elle peut être en cuivre ou en fer, elle doit être munie d'un trou d'homme pour le chargement et la vidange, de serpentins ouverts et fermés, d'une soupape de vidange, d'un manomètre, d'une soupape de sûreté et d'un thermomètre. Les matières à distiller sont versées sur un fond perforé. Les vapeurs se dégagent par le col de cygne et se dirigent vers un condenseur très énergique plongeant au besoin dans un mélange réfrigérant; le liquide condensé s'écoule dans un vase qui reçoit tout le produit de la distillation, ou bien qui est muni de dispositions spéciales pour faire écouler les petites eaux d'une façon continue. Il faut faire de telle sorte que, en tous cas, l'eau et l'essence se séparent et coulent chacune dans un récipient à part. Une pompe à air d'un système quelconque complète l'appareil.

L'appareil doit fermer hermétiquement et être construit assez solidement pour pouvoir supporter la pression atmosphérique. La pompe pourra être aspirante et foulante, de manière à ce qu'en agissant sur la cucurbite, elle en absorbe les vapeurs et les refoule dans le condenseur.

De cette manière, on ferait disparaître le refroidissement des vapeurs à faible pression et l'on pourrait recueillir le produit dans un vase du genre vase florentin.

La distillation dans le vide est beaucoup employée en Allemagne pour la préparation des essences sans terpènes.

Appareils à vide, système Egrot

Pour terminer l'énumération des appareils à distiller, nous mettrons sous les yeux du lecteur une gravure d'appareil

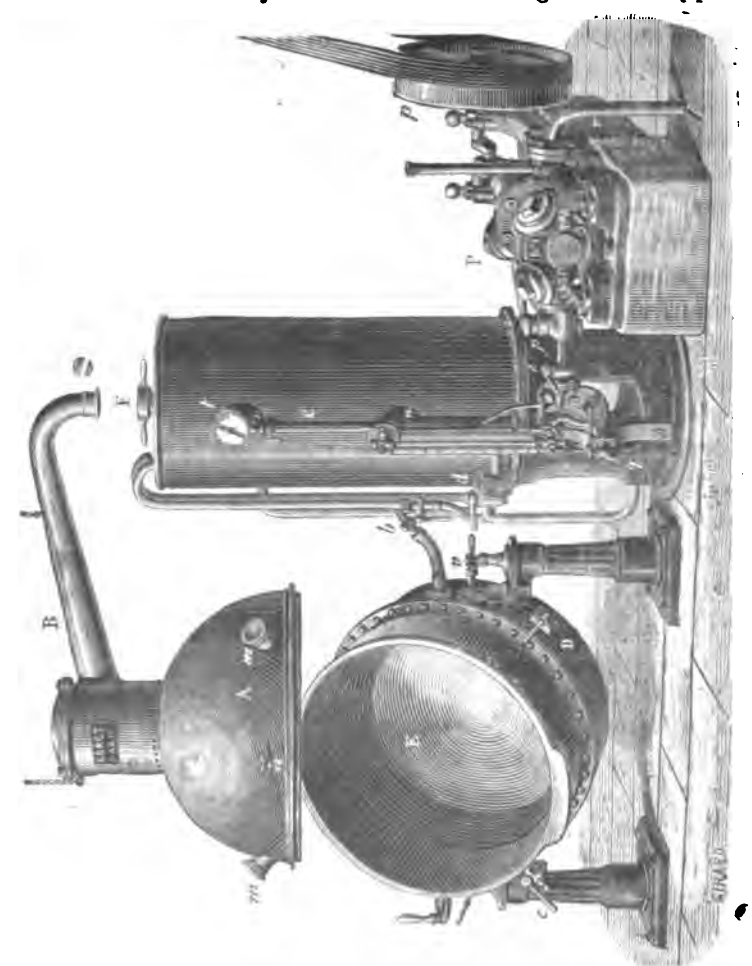


Fig. 19. — Appareil à vide, système Egrot.

à vide basculant, créé par M. Egrot. Sans entrer dans plus de détails relativement à leur fonctionnement, nous nous bornerons à faire remarquer que ces appareils sont

à *condenseur à injection*, c'est-à-dire que l'eau de refroidissement est mélangée avec les vapeurs condensées, ou à *condenseur mixte* (*fig.* 19), c'est-à-dire qu'il comporte un condenseur à injection renfermé dans un condenseur à surface où les vapeurs condensées sont recueillies dans un récipient disposé à cet effet. Les cucurbites de ces appareils sont de véritables bassines basculantes à vapeur ou à bain-marie pouvant servir à des usages multiples ; de plus l'appareil à condenseur mixte peut marcher comme alambic simple.

La coupole mobile et le basculement des évaporateurs de ces appareils sont justement appréciés pour le chargement et le déchargement des plantes ou des matières épaisses ou visqueuses.

LES PETITES EAUX

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les petites eaux du produit distillé contiennent encore une certaine quantité d'essence. On extrait cette essence en soumettant l'eau à une distillation réitérée ; on peut y ajouter du sel de cuisine qui diminue le pouvoir dissolvant de l'eau et élève son point d'ébullition. Quoi qu'il en soit, il faut toujours avoir soin de recueillir à part la première partie du produit qui coule à cette distillation, vu qu'elle est le plus riche en essence. En règle générale cependant, on fait en sorte de faire rétrograder continuellement les petites eaux dans l'alambic et de les rectifier de cette manière ; car la quantité d'essence qu'on enlève aux plantes diminue constamment, jusqu'à ce que finalement elle tombe à 0, de sorte qu'il ne se dégage plus d'essence que des petites eaux de retour. Ces eaux sont elles-mêmes épuisées finalement, et l'eau de la distillation coule inodore, ce qui indique que la distillation est terminée.

Un autre moyen d'éviter les pertes en essences dans les

petites eaux, est la cohobation ; on distille les petites eaux avec des plantes nouvelles jusqu'à ce qu'elle soit saturée d'essence : on la met alors dans le commerce sous le nom d'eau aromatique distillée, qui est beaucoup plus fine que celle qu'on obtiendrait en mélangeant ensemble de l'eau et un peu d'essence.

La méthode indiquée par Groves est un peu plus compliquée, mais cependant très pratique dans certaines circonstances. On ajoute aux petites eaux 1/8 de leur volume d'huile d'olive pure, on mélange avec une solution de potasse et on agite pour bien mélanger. On émulsionne ainsi l'huile d'olive avec l'eau. Ensuite, on neutralise la potasse avec précaution par un acide, ce qui a pour effet de séparer complètement l'essence de l'émulsion ; l'essence a été absorbée par l'huile, de sorte qu'on peut laisser écouler l'eau. Finalement on agite l'huile d'olive avec de l'alcool qui dissout l'essence, mais reste sans action sur l'huile.

Lorsque l'alcool employé est de l'alcool absolu on peut extraire l'essence de la solution alcoolique en la soumettant à la distillation. Si l'on emploie de l'alcool hydraté, on peut opérer par le procédé Traube et Bodländer (Brevet allemand 41.207 du 20 février 1887) qui consiste à saturer la solution alcoolique d'essence avec de la soude, du sulfate d'ammoniaque ou de sels analogues, ou encore à verser le mélange d'alcool et d'essence dans une solution de ces sels. Il se forme alors dans cette solution deux couches dont la supérieure renferme l'essence. La teneur de la solution alcoolique en eau et en essence ne doit pas dépasser 20 °/₀ ; pour 40 l. d'une solution de ce genre, on prend 1 hl. d'eau dans laquelle on fait dissoudre 30 à 40 kil. de soude calcinée ou égale quantité de sulfate d'ammoniaque. On verse de préférence la solution alcoolique dans la solution saline et l'on maintient une température de 20 à 40° C. La couche supérieure est décantée et traitée à nouveau par le même procédé jusqu'à ce qu'elle soit presque exempte d'alcool ; on

élimine le reste d'alcool de la manière habituelle, dit le brevet, c'est-à-dire par distillation. La couche inférieure est soumise à la distillation et fournit alors de l'alcool mélangé d'eau, et comme résidu, le sel employé, qui peut alors servir de nouveau.

On peut, du reste, employer de la même manière que les sels déjà indiqués, de la potasse, du sulfate de soude, de magnésie ou de zinc, du phosphate de soude, de la soude caustique, de l'alun. — Le procédé a été inventé pour la fabrication d'alcool pur, c'est-à-dire exempt d'huiles de fusel (qui se comportent comme les essences) ; c'est pourquoi il faut employer de l'alcool pur exempt d'impuretés pour extraire les essences.

Il convient de remarquer encore que les petites eaux de camomille, de marjolaine renferment un peu d'acide acétique. G. Wander a trouvé également de cet acide dans les petites eaux de cardamome, de semen contra et de fenouil ; des acides acétique, butyrique et valérianique dans les eaux de camomille romaine.

Pour rectifier les eaux acides, il est nécessaire de les neutraliser au préalable avec de la chaux ou de la soude, d'abord parce que les acides attaquent le métal des appareils, ensuite parce qu'ils sont volatils et redistillent toujours avec les essences.

Récipients de distillation

La forme la plus pratique pour ces récipients est celle du vase florentin. Pour les essences plus lourdes que l'eau, comme l'essence d'amandes amères, le produit de la distillation est recueilli dans un vase cylindrique muni à sa partie supérieure d'un tube latéral par lequel l'eau s'écoule, tandis que l'essence s'accumule à la partie inférieure. L'eau qui a entraîné l'essence, et qui en est souvent chargée au point d'être laiteuse, est soigneusement recueil-

lie et remise de nouveau dans l'alambic, comme nous l'avons déjà fait observer en parlant de la distillation.

Pour les essences plus légères que l'eau, ce qui est le cas général, on peut les recueillir dans le récipient florentin représenté par la figure 20. Quand le liquide a atteint un certain niveau, l'eau rassemblée à la partie inférieure s'écoule par le tube recourbé fixé à la partie inférieure du récipient.

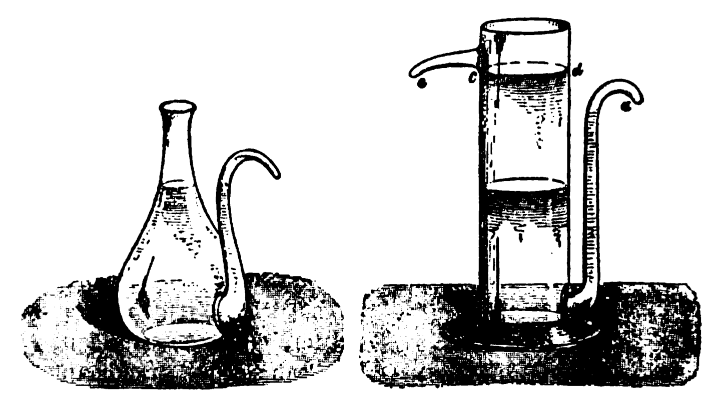


Fig. 20. — Vase florentin. Fig. 21. — Vase florentin modifié.

Une modification avantageuse a été apportée au récipient florentin par l'addition d'une tubulure latérale à la partie supérieure (*fig.* 21). L'eau distillée s'échappe par le tube *ab* tandis que l'essence s'accumule dans le vase à la surface de l'eau, et, quand elle a atteint le niveau *cd,* s'écoule par la tubulure latérale *ec.*

Dans le courant de la distillation, si l'on veut recueillir l'essence, il suffit de boucher avec le doigt l'orifice du tube *ab*, l'eau s'accumule alors dans le vase et fait monter l'huile essentielle jusqu'au tube *ec* de déversement. Ce récipient a entièrement remplacé dans la pratique le récipient florentin.

Lorsqu'on opère sur des quantités importantes, on emploie une série de vases du genre du vase florentin ; on les établit alors en forme de terrasse ; pour les essences plus

légères que l'eau, on leur donne 20 centimètres de diamètre × 20 centimètres de hauteur. On emploie généralement 3-4 de ces vases, de dimensions décroissantes. Dans le premier, le liquide est encore laiteux, il est clair en sortant du dernier ; on le fait alors passer de préférence dans la cucurbite de l'alambic afin d'en retirer les dernières traces d'essence.

L'essence extraite du vase florentin sépare toujours un peu d'eau au repos ; on la sépare avec une pipette, ou encore en versant l'essence dans un entonnoir à déplacement qui permet de laisser écouler jusqu'à la dernière partie de la couche inférieure du liquide.

CHAPITRE III

—

EXTRACTION DES ESSENCES PAR EXPRESSION

Le procédé par expression ne s'emploie que pour les écorces fraîches, très riches en essence, comme les écorces d'orange, de citron, de bergamote, etc. Comme l'expression se fait à froid, les essences ainsi préparées ont généralement un parfum d'une grande finesse, n'ayant pas eu à subir l'influence délétère de la chaleur comme dans les autres procédés.

On opère de la manière suivante : les matières débarrassées autant que possible de toute substance adhérente, sont enfermées dans des sacs et soumises à une forte pression dans des presses à levier ou des presses hydrauliques. Le liquide qui s'écoule de la presse est généralement trouble et laiteux. Par un repos de quelques jours dans un vase cylindrique, il se sépare en deux couches : l'essence, plus légère, occupe la partie supérieure, tandis que l'eau forme la couche inférieure et tient en dissolution des matières solides, telles que des cellules végétales, des matières albumineuses, etc. On sépare l'essence au moyen du récipient florentin déjà décrit.

L'essence ainsi obtenue est presque toujours trouble et demande à être purifiée soit par distillation, soit par filtration. Dans certains cas spéciaux, que nous indiquerons, la distillation serait nuisible à la qualité des essences ; on les purifie alors par filtration. Comme cette dernière opération est très lente, il est de la plus haute importance d'éviter au-

tant que possible tout accès d'air dans le filtre. Nous avons déjà fait remarquer, en effet, que la plupart des huiles essentielles s'oxydent facilement, et qu'il faut les soustraire à l'action de l'air ; et comme l'énergie de cette action est favorisée par la lumière et la chaleur, les endroits frais et obscurs sont ordinairement ceux qui conviennent le mieux pour la conservation des essences. Le schéma de la figure 22 représente un entonnoir simple et pratique qui peut être utilisé pour la filtration d'un grand nombre d'essences.

Il présente l'avantage d'empêcher absolument tout ac-

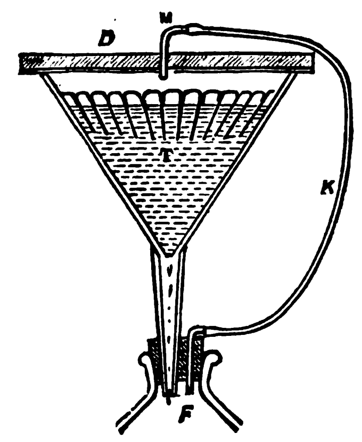


Fig. 22. — Entonnoir pour la filtration des essences.

cès d'air, l'essence n'étant en contact qu'avec l'air contenu dans l'appareil au moment de la mise en train d'une opération. F est le col d'un flacon de verre fermé par un bouchon percé de deux trous. L'entonnoir en verre T, dont le bord supérieur est rodé, est fermé par un couvercle en bois poli D, muni d'une garniture en caoutchouc et percé au centre d'une ouverture par laquelle on fait passer un tube de verre recourbé, assujetti par un bouchon de caoutchouc et relié au tube de caoutchouc K. Ce tube est fixé à un autre tube de verre recourbé qui, de même que l'extrémité de la douille de l'entonnoir, traverse le bouchon de

liège du flacon. Quand on a placé le filtre en papier dans l'entonnoir et qu'on l'a rempli d'essence, on met le couvercle en place et on ne l'enlève que pour remettre de l'essence dans l'entonnoir ou lorsque le flacon est plein. De cette manière, l'air du flacon est peu à peu chassé dans l'entonnoir où il prend la place de l'essence, et tout contact avec l'air extérieur est évité.

En réalité, on se sert rarement des presses dans la fabrication des essences énumérées plus haut (essences de citron, d'écorces d'orange, etc.). En Sicile et dans le sud de l'Italie, on emploie beaucoup la *méthode dite à l'éponge*. Cette méthode, décrite d'une manière très exacte par Arthur Barrett, est basée sur le principe suivant : si l'on tient devant une lumière un fragment d'écorce de citron ou d'orange, et qu'on le replie de manière à briser les cellules à l'endroit du pli, on voit se produire un jet de vapeur fine ; cette vapeur est composée d'un mélange d'essence et d'eau. C'est là un phénomène que tout le monde peut observer, car lorsqu'on épluche une orange avec les doigts, il arrive souvent qu'un peu d'essence se projette dans votre œil. Quand on retourne l'écorce sur elle-même, presque toute l'essence contenue dans la zone du pli est chassée, et le liquide qui reste est constitué principalement par de l'eau. Mais, comme il serait trop long de replier chaque fragment de l'écorce, on a adopté la méthode d'extraction suivante.

Un homme, armé d'un couteau, prend un citron, et en trois coups rapides en détache l'écorce qui se trouve ainsi divisée en trois tranches. Il presse la pulpe du fruit pour obtenir le jus de citron (dont on extrait l'acide citrique), et passe les tranches d'écorce à un second ouvrier assis sur une chaise basse ; celui-ci tient d'une main une éponge commune, et de l'autre il presse contre l'éponge les bords seulement de la tranche d'écorce, cherchant à l'aplatir autant que possible. Il n'exerce qu'une pression très légère

qui semblerait insuffisante pour briser les cellules contenant les globules d'essence; mais, en repliant sur elle-même l'écorce ainsi traitée, on peut s'assurer qu'il n'en sort plus rien. A des intervalles de temps réguliers on exprime l'essence qui s'est accumulée dans l'éponge. Un ouvrier peut ainsi extraire environ 700 grammes d'essence par jour. Pour que les cellules soient bien gorgées d'eau, on trempe les citrons dans l'eau pendant quelque temps.

Le procédé de l'écuelle, qui est employé dans le nord de l'Italie et le sud de la France, repose sur le déchirement préalable des cellules contenant des globules d'essence, au moyen de pointes et varie dans ses détails suivant la quantité de matières à traiter. L'écuelle est un appareil composé d'un récipient (diamètre 20 centimètres), terminé par un tube long de 10 à 15 centimètres et fermé à son extrémité inférieure. Elle est munie d'un tiroir en métal qui permet de retirer le tube pour le vider. L'écuelle est ordinairement en cuivre étamé à l'intérieur et garnie de pointes longues de 6 à 8 millimètres. On place le fruit dans l'écuelle, à laquelle on imprime un mouvement rotatoire rapide : les pointes brisent les cellules qui contiennent l'essence. Celle-ci est mise en liberté et s'écoule dans le tube creux que l'on vide de temps en temps.

Dans les deux cas ci-dessus, après avoir retiré de l'écorce toute l'essence qu'on a pu, on fait tremper cette écorce dans l'eau chaude ou bien on l'épuise par distillation ; on obtient ainsi le reste de l'essence, qui est de qualité moins bonne.

Un appareil, connu sous le nom d'extracteur thermo-pneumatique, a été inventé par Monfalcone pour l'extraction des différentes variétés d'essences de *Citrus*. L'inventeur assure que son appareil fournit un rendement bien supérieur et que l'essence obtenue est de même qualité que celle obtenue à l'éponge ou à l'écuelle. Voici la description de cet appareil. I est un cylindre creux en tôle, dont la sur-

face intérieure est armée de pointes de couteaux. Le cylindre est supporté suivant une diagonale par deux tourillons. Il peut contenir 1200 à 1500 citrons. Le cylindre étant chargé de citrons et d'une certaine quantité d'eau, il est mis en mouvement au moyen d'un arbre de transmission, de poulies et d'une courroie. Les fruits roulent ainsi sur les pointes métalliques et sont bientôt criblés de piqûres ; les utricules sont déchirées et laissent écouler l'essence qu'ils renferment.

Le cylindre I est à double paroi ; dans l'espace compris entre les parois on fait circuler un courant de vapeur qui,

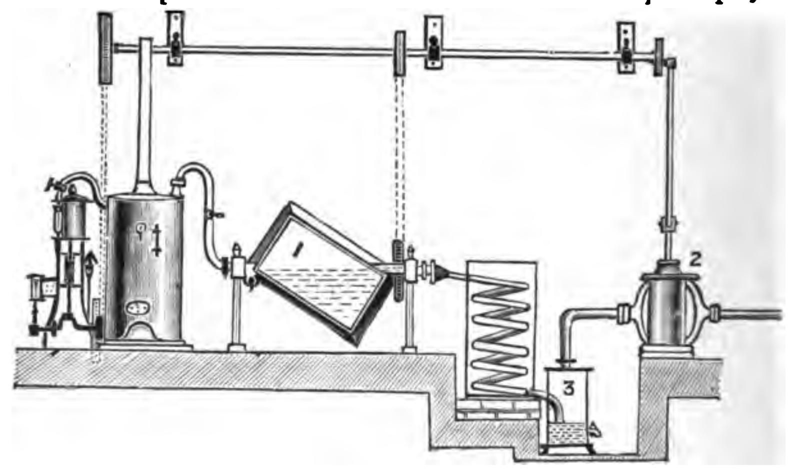


Fig. 23. — Extracteur thermo-pneumatique.

élevant la température de l'eau, facilite l'extraction de l'essence. La vapeur d'eau formée est aspirée par la pompe 2. Les tourillons du cylindre sont creux ; celui qui se trouve placé à côté de la machine à vapeur est disposé de façon que la vapeur venant de la chaudière puisse pénétrer à volonté soit dans la double paroi, soit dans l'intérieur du cylindre, tandis que l'autre tourillon communique avec un serpentin aboutissant à un vase cylindrique 3, qui est destiné à recevoir les produits de la condensation, c'est-à-dire

le mélange d'eau et d'essence. L'appareil étant mis en marche, la pompe commence à raréfier l'air du cylindre. On fait alors pénétrer avec précaution de la vapeur dans la double enveloppe ; l'eau du cylindre entre en ébullition à une température relativement peu élevée, et les vapeurs chargées de l'huile essentielle passent rapidement dans le récipient. Avec un moteur à vapeur à deux chevaux et une chaudière faite pour une machine à cinq chevaux, on peut actionner à la fois cinq appareils de ce genre, et l'opération, y compris le temps nécessaire pour le chargement et la vidange, ne dure pas plus de quarante-cinq minutes.

On a imaginé encore un certain nombre d'appareils pour extraire l'huile essentielle des écorces de citron et d'orange par des procédés moins primitifs et plus économiques. On a essayé à Nice, en Sicile, à Mascali et Tremestieri une machine d'une construction assez compliquée qui, paraît-il, fonctionne très bien ; mais le rendement et la qualité de l'essence laisseraient beaucoup à désirer.

CHAPITRE IV

—

EXTRACTION DU PARFUM PAR MACÉRATION ET PAR ENFLEURAGE

Il y a un grand nombre de plantes aromatiques, de fleurs notamment, qui ont un parfum d'une grande finesse, mais en quantité tellement faible qu'il est impossible de l'en retirer par distillation. Or, les parfums de ces fleurs sont précisément les plus délicats et les plus recherchés, par exemple la violette, la cassie, le jasmin, l'héliotrope, etc. Pour extraire ces parfums, on met à contribution la propriété qu'ils possèdent de se laisser absorber avec une extrême facilité par la graisse, les huiles fixes, la paraffine, etc. La graisse a une affinité toute particulière pour le parfum des fleurs, elle l'en extrait en quelque sorte et s'en imprègne au plus haut point. C'est sur cette propriété qu'est basée la fabrication des pommades et extraits à Grasse et à Nice.

Lorsqu'on emploie de la graisse liquide, le procédé prend le nom de *macération;* avec la graisse consistante, c'est l'*absorption* ou enfleurage; enfin, une troisième méthode est celle dite pneumatique. Elle consiste à diriger un courant d'air sur les plantes et à faire passer l'air parfumé par la graisse, la benzine, etc.

MACÉRATION OU ENFLEURAGE A CHAUD

On prend une certaine quantité de graisse de rognons de bœuf, préalablement clarifiée de la manière décrite plus loin et mélangée avec de la graisse de porc clarifiée; on la

fait fondre dans une bassine à double fond et à double enveloppe, chauffée par la vapeur (*fig.* 24). Lorsque tout est bien fondu et amené à une température de 60° à 70°, on jette les fleurs dans la graisse liquide et on les y laisse le temps nécessaire pour qu'elle absorbe le parfum (12 à 48 heures, suivant la nature des fleurs).

Les fleurs traitées par ce procédé sont : la violette, la rose, la fleur d'oranger, la cassie, etc. Les fleurs étant intro-



Fig. 24. — Bassine à vapeur fixe pour la fonte des graisses.

duites dans cette graisse, on la brasse avec de grandes spatules en bois, afin que la masse se charge de parfum d'une manière uniforme. Lorsque cette opération est terminée, on verse le tout sur une plaque perforée pour séparer la graisse parfumée des fleurs épuisées. Mais, pour obtenir une séparation complète, il faudrait un temps très long, et malgré cela la fleur retiendrait toujours une partie de graisse. Pour obvier à cet inconvénient, on soumet ces fleurs à une forte pression à l'aide de presses hydrauliques, et on facilite l'écoulement du produit ainsi extrait en lan-

çant sur les fleurs un jet d'eau chaude. Les matières grasses retirées sont séparées de l'eau à l'aide de récipients analogues aux vases florentins.

La graisse parfumée, obtenue par une première macération de fleurs, est traitée chaque jour par une nouvelle quantité de fleurs fraîches jusqu'à ce qu'on ait obtenu la force de parfum désirée.

Lorsque le travail est terminé, on abandonne au repos les graisses parfumées fondues jusqu'à la séparation complète de toute l'eau qui a pu s'y incorporer ; car l'eau, en présence des principes odorants qui se trouvent dans la graisse, donnerait lieu à une fermentation putride et le parfum serait en partie détruit ou détérioré.

Pour récupérer ensuite le parfum de cette graisse, on emploie un intermédiaire qui le dissout facilement tout en ne dissolvant qu'une faible quantité de graisse. Cet intermédiaire est l'alcool bien rectifié, absolument neutre. A cet effet, les graisses parfumées et l'alcool sont placés dans des appareils appelés batteuses, qui se composent d'un récipient cylindrique clos, dans l'axe duquel se trouve un système d'agitateurs à palettes, animés à la fois d'un mouvement circulatoire et d'un mouvement ascendant et descendant. La graisse, ainsi divisée et malaxée, cède son parfum à l'alcool ; mais, pour arriver à un épuisement complet, on opère le traitement en plusieurs fois.

L'alcool, en s'emparant du parfum, a dissous en même temps un peu de graisse dont il faut le débarrasser. On atteint ce but en le refroidissant à une température de — 15 à — 18° C. A cette température, la graisse perd beaucoup de sa solubilité et se dépose en partie. On glace le même alcool deux ou trois fois ; il donne chaque fois un nouveau dépôt de graisse. Malgré cela, il est difficile de l'en débarrasser complètement, mais son parfum est beaucoup amélioré.

Dans ce procédé de macération, les graisses présentent le

précieux avantage de ne dissoudre que la partie odorante des fleurs, en laissant de côté les impuretés. Le parfum de la fleur est très soluble dans la graisse, et celle-ci dans le parfum : lorsqu'on plonge une fleur dans la graisse liquide, il s'établit à travers la paroi des cellules odoriférantes un échange très actif de matières jusqu'à ce que les deux liquides soient en équilibre. Le phénomène qui se présente ici est le même que celui que l'on constate pour la dialyse. Ce qui montre qu'il en est bien ainsi, c'est que lorsqu'on retire les fleurs de la graisse, elles présentent encore leur forme sans déchirures, et lorsqu'on les soumet ensuite à la pression, il s'en échappe un liquide coloré qui n'a plus l'odeur de la fleur, mais une odeur de feuilles ou d'herbes froissées.

La graisse a donc retiré le parfum seul de la fleur, sans le dénaturer et sans le décomposer ; aussi le produit obtenu possède ce parfum d'une façon parfaite avec, toutefois, un léger soupçon d'odeur de graisse.

Les graisses parfumées, après leur épuisement par l'alcool, ne sont plus utilisables pour une nouvelle opération ; elles sont livrées à la savonnerie sous le nom de corps épuisé.

Au lieu de graisses animales, on emploie aussi, dans le procédé par macération, des produits minéraux désignés sous le nom de fixatines et d'huiles de vaseline, qui ne sont autre chose que les produits supérieurs de la distillation des pétroles. Il est clair qu'avant leur emploi ils doivent subir une purification complète et qu'ils n'entrent en fabrication que lorsqu'ils sont tout à fait épurés, blancs, sans odeur et parfaitement neutres. Ils présentent sur les graisses l'énorme avantage de se conserver très longtemps sans rancir. Les produits qu'ils fournissent ne possèdent plus l'odeur des corps gras, mais leur propriété absorbante pour le parfum de certaines fleurs est bien moindre que celle de la graisse, ce qui abaisse leur rendement ; de plus, les pro-

duits qu'ils donnent ne sont pas sans rappeler leur origine. Toutefois, on les emploie chaque fois qu'on trouve avantage à le faire.

On emploie de même les huiles végétales, notamment l'huile vierge d'olive ; mais leur utilisation est très restreinte. Ces huiles sont connues sous le nom d'huiles antiques à telle ou telle fleur. On ne les emploie que pour en isoler le parfum.

PROCÉDÉ PAR ABSORPTION OU ENFLEURAGE A FROID

Bien que les matières dont on se sert pour capter le parfum soient ici encore les graisses animales et minérales, ce procédé diffère entièrement de celui qui précède. Les appareils employés sont des châssis, formés d'une feuille de verre de 40 centimètres de largeur sur 50 centimètres de longueur environ, entourée d'un cadre en bois épais et de telle sorte que la lame de verre se trouve dans la partie médiane de l'épaisseur. On dispose sur chaque côté du verre à peu près 1 kilogramme de graisse ; puis, sur un premier châssis on place une couche de fleurs, on le recouvre exactement d'un deuxième châssis ; sur celui-ci on place une nouvelle quantité de fleurs et on continue ainsi à former une pile jusqu'à hauteur d'homme ; on laisse les fleurs tant qu'elles sont encore fraîches (24 heures pour le jasmin, 3 jours pour la tubéreuse), puis on les enlève et les remplace par des fleurs nouvelles, et ainsi de suite jusqu'à 30 à 36 fois, pour saturer la graisse de parfum.

La graisse employée doit présenter une consistance assez ferme, afin que les fleurs, par leur contact, en enlèvent le moins possible. Comme ce travail s'opère généralement dans les mois de l'année les plus chauds, on lui donne une grande consistance en augmentant (jusqu'à 50 °/₀) la proportion de graisse de bœuf dans le mélange.

Les fleurs traitées par ce procédé sont celles de jasmin,

de réséda, de tubéreuse, de jonquille, etc. Comme nous l'avons dit plus haut, il diffère en principe du procédé par macération. Dans les châssis, les fleurs sont mises en présence de la graisse dans un espace entièrement clos. On ne peut donc plus admettre, comme dans la macération, que le parfum se dissout directement dans la graisse : mais les parties odorantes de la fleur se volatilisent, sursaturent de parfum l'air de la chambre, et comme la graisse possède pour ces produits une plus grande affinité que l'air, elle les absorbe au fur et à mesure qu'ils se dégagent dans l'air ; il se produit ainsi un échange continu entre la fleur, l'air et la graisse. Comme la graisse absorbe le parfum dont l'air se charge, c'est comme si la fleur était sans cesse en contact avec de l'air nouveau. La graisse est d'ailleurs disposée sur le châssis de façon à présenter la plus grande surface possible, d'où résulte une augmentation de son pouvoir absorbant ; dans ce but, on y creuse des sillons et on renouvelle plusieurs fois les surfaces de contact, à l'aide d'une spatule, de sorte que toute la graisse se charge de parfum d'une manière uniforme.

Le produit obtenu par ce procédé est donc l'expression du parfum véritable de la fleur, puisque l'on recueille seulement l'odeur que la fleur exhale comme elle le ferait si elle se trouvait encore sur la plante.

Ce procédé serait presque parfait si on n'avait à lui reprocher de fournir des produits dont l'odeur rappelle un peu celle de la graisse, et s'il ne nécessitait un matériel et une main-d'œuvre très importants.

Comme dans la macération, on emploie aussi les graisses minérales pour l'enfleurage, et les façons de procéder sont les mêmes que celles employées avec les graisses. Les produits obtenus avec les fixatines sont de tous points supérieurs à ceux obtenus avec les graisses animales, grâce à l'absence d'odeur de graisse, mais ils possèdent une très légère odeur provenant des fixatines, et qui n'est guère per-

ceptible que pour des odorats très exercés ou prévenus. On a également à lui faire le reproche de nécessiter une main-d'œuvre et un matériel très coûteux.

D'après ce qui précède, on serait en droit de se demander pourquoi toutes les fleurs ne peuvent être traitées par macération, qui est bien moins coûteuse que l'enfleurage, puisque le résultat auquel on arrive dans les deux cas est une solution du parfum soit dans la graisse, soit dans la fixatine? A cette question, les praticiens répondent que certaines fleurs, traitées par macération, donnent un produit de qualité très inférieure; que l'odeur de la fleur fraîche est souillée par une odeur étrangère désagréable, qui rend ce procédé inapplicable; cette odeur étrangère, les praticiens la désignent sous le nom de « goût de cuit ». On avait d'abord pensé que le parfum de ces fleurs ne peut subir l'action de la chaleur sans se décomposer; mais les faits semblent démentir cette hypothèse, car la pommade obtenue par enfleurage peut être chauffée à la température de 100° et plus, sans s'altérer. Il paraîtrait donc que la différence qui existe entre les produits de la macération et ceux de l'enfleurage provient, non d'une décomposition, mais de la présence de matières étrangères dissoutes par la chaleur.

Mais la véritable solution de ce problème nous est peut-être fournie par Hesse. Il y a quelques années, J. Passy [1] émit l'hypothèse que certaines fleurs coupées, la fleur de jasmin, par exemple, sont susceptibles de produire du parfum si on les place dans des conditions qui en prolongent la vie. Partant de cette idée, M. Hesse a déterminé la quantité de matière odorante fournie par différentes fleurs suivant le procédé d'extraction employé, tel procédé arrêtant brusquement la vie de la fleur, et ne fournissant par conséquent que le parfum qui y est accumulé au moment du traitement; tel autre procédé, prolongeant au contraire la vie de

(1) *Comptes-rendus*, 1897, p. 783.

la fleur et permettant de capter, en plus du parfum qui s'y trouve formé au moment où commence le traitement, celui qui se formera éventuellement au cours de ce traitement.

Une première étude faite sur le jasmin (1) a montré que l'essence extraite au moyen des dissolvants volatils ne renferme ni anthranilate de méthyle, ni indol. M. Hesse en conclut que ces deux éléments, dont il a constaté la présence dans l'essence extraite des pommades, prennent naissance pendant l'enfleurage. D'ailleurs, dans une publication ultérieure, le même savant (2) fait connaître les résultats suivants : 1° par enfleurage les fleurs de jasmin fournissent environ dix fois plus d'essence que par extraction au moyen des dissolvants volatils ; 2° l'anthranilate de méthyle se forme pendant l'enfleurage.

M. Erdmann (3) a bien signalé la présence de l'anthranilate de méthyle dans l'essence de *jasmin* extraite du produit de l'épuisement des fleurs au moyen de l'éther de pétrole, mais M. Hesse (4) a confirmé ses observations antérieures.

Les divers procédés d'extraction lui ont donné par traitement de 1 000 kilogrammes de fleurs les résultats ci-dessous :

Essence extraite du produit de l'épuisement de 1 000 kilogr. de fleurs au moyen de l'éther de pétrole	Essence fournie par distillation de 1 000 kilogr. de fleurs	Enfleurage (1 000 kilogr. de fleurs)	
		Essence extraite de la pommade : 1 784 grammes	Essence retirée par distillation des fleurs épuisées : 195 grammes
178 grammes	194 grammes	1 979 grammes	

L'essence obtenue par distillation est analogue à celle

(1) A. Hesse. — *Berichte*, XXXIII, 1585.
(2) A. Hesse. — *Berichte*, XXXIV, 291.
(3) Erdmann. — *Berichte*, XXXIV, 2281.
(4) A. Hesse. — *Berichte*, XXXIV, 2916.

provenant des produits extraits au moyen de l'éther de pétrole, elle renferme cependant 1,5 °/₀ d'anthranilate de méthyle, mais pas d'indol. L'essence extraite de la pommade contient 0,24 à 0,3 °/₀ d'anthranilate de méthyle et environ 2,5 °/₀ d'indol.

Que l'opinion de M. Erdmann sur la présence de l'anthranilate de méthyle dans l'essence obtenue au moyen des dissolvants volatils soit justifiée ou non, il résulte nettement des travaux de M. Hesse que la fleur, pendant l'enfleurage, c'est-à-dire lorsqu'on prolonge sa vie après sa cueillette, est susceptible de produire une nouvelle quantité d'essence. D'après ce chimiste [1], l'anthranilate de méthyle et l'indol, en particulier, n'existent pas à l'état libre dans les fleurs de jasmin, mais bien sous forme de combinaisons complexes se dédoublant aisément soit au cours de la distillation, soit pendant l'enfleurage.

En opérant sur la fleur de *tubéreuse*, M. Hesse [2] a obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

Essence extraite du produit de l'épuisement de 1 000 kilogr. de fleurs au moyen de l'éther de pétrole et distillation des fleurs épuisées	Essence obtenue par distillation	Enfleurage de 1 000 kg. de fleurs. Essence extraite de la pommade et des fleurs épuisées
66 grammes	Faible quantité de produit à odeur désagréable	879 grammes

Ces résultats montrent qu'il se forme pendant l'enfleurage environ 12 fois autant d'essence qu'il en existait primitivement dans la fleur.

L'essence obtenue par enfleurage contient plus d'anthra-

(1) Hesse. — *Berichte*, XXXVII, 1457.
(2) Hesse. — *Berichte*, XXXVI, 1459.

nilate de méthyle que celle provenant des produits retirés par extraction. La première est plus riche que la seconde en salicylate de méthyle.

Nous avons là encore une confirmation des conclusions précédentes.

Contrairement aux résultats des observations relatives au jasmin et à la tubéreuse, MM. A. Hesse et O. Zeitschel (¹) ont constaté que, dans le cas de la *fleur d'oranger*, c'est le procédé d'extraction de l'essence par distillation qui, au point de vue quantitatif, donne les meilleurs résultats. Par distillation, 1 000 kilogrammes de fleurs donnent environ 800 grammes d'essence qui se séparent par décantation et 400 grammes qui restent en dissolution dans les eaux. Au moyen des dissolvants volatils, les auteurs ont obtenu un produit qui a fourni, pour 1 000 kilogrammes de fleurs, environ 600 grammes d'essence. Toujours en opérant sur 1 000 kilogrammes de fleurs, ils ont extrait, de la pommade préparée par macération, 400 grammes d'essence et de la pommade préparée par enfleurage moins de 100 grammes de matière odorante.

Donc, certaines fleurs, comme le jasmin et la tubéreuse, sont susceptibles de produire, ou plus exactement de libérer du parfum alors qu'on prolonge leur vie. D'autres, au contraire, comme la fleur d'oranger, renferment à l'état libre une quantité d'essence qui n'augmentera plus lorsque la fleur aura été séparée de la plante. Ce résultat présente un réel intérêt, surtout si on le rapproche de ce fait que les fleurs de jasmin et de tubéreuse sont précisément produites par des plantes dont aucun des autres organes n'est odorant. L'oranger, au contraire, renferme de l'huile essentielle dans toutes ses parties.

Des phénomènes observés au cours des recherches qui précèdent, il résulte que le procédé de l'enfleurage est

(¹) A. Hesse et O. Zeitschel. — *J. prakt. Chem.*, LXIV, 245.

fondé sur des bases scientifiques. On est véritablement émerveillé en songeant combien ce procédé à la fois empirique et élégant, dont les inventeurs ne nous ont pas transmis leurs noms, a exigé d'intelligence et d'observations patientes, car il est basé sur la physiologie même des fleurs auxquelles on l'applique.

PRÉPARATION ET ÉPURATION DES GRAISSES

Il est très important que la graisse employée dans la macération à chaud et dans l'enfleurage soit sans odeur désagréable ; elle doit en outre se conserver très longtemps sans acquérir d'odeur de rance ou de décomposition. A cet effet, on la soumet à une série de manipulations que nous allons décrire brièvement, en signalant les appareils employés.

Les graisses employées sont celles de porc et de bœuf ; cette dernière est destinée surtout à donner de la consistance à la première. Le travail des graisses parfumées s'effectue pendant l'hiver, c'est-à-dire à une époque où il n'y a pas de fleurs, ce qui permet d'avoir un travail à peu près continu dans l'usine.

Les graisses, soit de porc soit de bœuf, sont apportées à la fabrique où l'on doit les traiter, telles qu'on vient de les retirer de l'animal abattu, — dans un parfait état de fraîcheur et de conservation ; tout morceau qui présente la moindre odeur de rance ou de pourri est impitoyablement jeté ou refusé. Les grosses pièces sont coupées en petits morceaux et ceux-ci sont passés dans un appareil broyeur qui les réduit en pâte (voir plus loin la description des appareils). A ce moment, la graisse est souillée d'impuretés, telles que du sang, des fibres animales, des vaisseaux, des membranes, etc. ; pour l'en débarrasser en partie, on la place dans une auge circulaire en pierre dure avec de l'eau et on la triture à l'aide d'une meule. Durant la marche de la meule, un ouvrier remue la masse, l'eau se charge du

sang, les tissus sont désagrégés et les cellules graisseuses se séparent des matières étrangères. L'eau est évacuée plusieurs fois et renouvelée jusqu'à ce qu'elle s'écoule claire. La graisse ainsi préparée est ensuite fondue dans une bassine à double fond, chauffée à la vapeur (*fig.* 24) ; les opérations qu'elle a subies précédemment facilitent la fusion, ce qui permet d'opérer plus rapidement, d'avoir un chauffage moins fort et, par suite, un contact moins prolongé avec les impuretés. La première fusion se fait en présence d'alun (200 à 300 grammes par 100 kilogrammes) qui a la propriété de coaguler une partie des impuretés ; celles-ci montent à la surface et on les enlève avec une écumoire. La fonte étant terminée, on laisse reposer le tout et on passe la graisse fondue à travers un linge ; après repos de quelques heures, pour permettre à l'eau de se séparer, on tire au clair. L'opération pour ainsi dire s'arrête là ; mais pour faciliter la conservation de la graisse, on la fond à nouveau et on la fait bouillir avec 4 ou 5 litres d'eau de rose ou de fleurs d'oranger et 200 à 300 grammes de benjoin en poudre, on retire l'écume qui se forme et quand il n'en monte plus à la surface, on laisse reposer plusieurs heures et on tire au clair dans les récipients où on doit garder la graisse jusqu'à son emploi. Le produit ainsi obtenu est blanc et ne présente qu'une faible odeur inhérente à cette matière.

Les corps gras, sous l'influence de causes diverses, s'acidifient et deviennent rances. Il résulte d'expériences entreprises par différents savants, que l'air sans la lumière et la lumière sans air sont impuissants à faire rancir la graisse. Le concours de ces deux facteurs est indispensable à la production du phénomène. L'azote et l'oxygène seuls ne rendent pas la graisse rance, tandis que celle-ci rancit dans une atmosphère d'oxygène lorsqu'elle est en même temps exposée à la lumière.

La rancidité est donc une oxydation qui ne se produit que sous l'influence de la lumière.

L'addition d'une petite quantité de résine ou d'un baume conserve parfaitement les corps gras et les empêche de rancir. L'axonge benzoïnée, dont il a été question plus haut, est préparée avec le benjoin comme on l'a vu ci-dessus ; en y mettant du baume de Tolu, elle prend le nom d'axonge toluinée. On peut employer à cet usage le Tolu épuisé par l'eau chaude, c'est-à-dire le résidu de la préparation du Tolu. Enfin, on appelle graisse ou *axonge populinée* la graisse chauffée pendant quelques instants avec des bourgeons de peuplier qui lui donnent une bonne odeur et exercent une action analogue à celle du benjoin et du Tolu.

Hachoirs broyeurs à graisse

Le découpage de la graisse, au lieu de se faire à la main, peut être effectué beaucoup plus avantageusement au moyen des appareils spéciaux construits par la maison Savy, Jeanjean et Cie, à Paris.

La figure 25 représente un appareil de ce genre appelé broyeur à graisse. Il se compose de deux cylindres en fonte, hérissés et cannelés sur toute leur longueur dans le sens de la circonférence, de manière à former des dents très fortes s'emboîtant les unes dans les autres. Les deux cylindres, montés sur châssis de fonte et de bois, tournent à une vitesse différentielle et débitent le suif dans une bassine à fondre où il arrive déchiqueté par son passage entre les cylindres.

Fig. 25. — Broyeur à graisse à 2 cylindres

Cette opération présente l'avantage d'augmenter le rendement du suif et permet de le faire fondre à une température moins élevée.

La figure 26 représente un autre modèle de broyeuse à deux cylindres hérissés, montés sur bâti de fonte et marchant par la force motrice ; c'est une machine perfectionnée

qui supprime la main-d'œuvre du découpage des suifs en branche.

Le réglage des cylindres et celui des râclettes dentelées se fait par volants et poignées dont la manœuvre est très simple. Les côtés intérieurs des bâtis sont garnis de panneaux en bois dur qui empêchent toute déperdition de graisse.

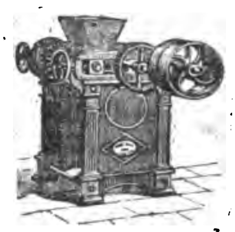


Fig. 26.
Broyeur à graisse monté sur bâti en fonte

Ce modèle d'appareil est aujourd'hui très répandu dans les fabriques de parfums ; il se recommande par son grand débit, son bon fonctionnement et sa facile manœuvre. Ajoutons que le travail s'y fait avec une grande propreté.

EXTRACTION DES PARFUMS AU MOYEN DE LA VASELINE

La vaseline possède la propriété de dissoudre et de s'incorporer les parfums, sans en changer l'odeur caractéristique. Cette propriété a été mise à profit dernièrement pour retirer le parfum des fleurs par la méthode suivante.

Les fleurs sont étalées entre les plateaux d'un filtre-presse chauffé par une circulation d'eau chaude à la température de 50°. On y fait passer lentement la vaseline fondue chauffée à 60° dans une cuve close par un serpentin d'eau chaude. Au sortir du filtre-presse, la vaseline se rend dans un deuxième, puis dans un troisième. On opère méthodiquement, c'est-à-dire que quand les premières fleurs du filtre sont saturées, on les enlève pour les remplacer par des fraîches et ce filtre devient troisième, tandis que le second devient premier.

La marche méthodique est suffisamment connue pour que nous n'ayons pas à insister ; en opérant ainsi, la vaseline, déjà chargée de principes odorants, se trouve en contact avec des fleurs renfermant toute leur essence et s'en

sature plus complètement, tandis que la vaseline pure dissout les dernières traces de parfums restés dans les plantes déjà épuisées. Il est inutile de dire que l'on peut faire un lessivage à 4 ou 5 filtres-presses suivant la nature des parfums à extraire.

La vaseline chargée d'essence est recueillie dans des vases métalliques où on la laisse refroidir et se prendre en gelée. On la conserve dans cet état sans aucune altération, ni perte de principes odorants jusqu'à ce qu'on les utilise.

Pour extraire les essences dissoutes dans la vaseline, on met celle-ci dans un alambic et on y injecte de la vapeur au moyen d'un serpentin percé d'un grand nombre de trous.

CHAPITRE V

—

EXTRACTION DES ESSENCES PAR LES DISSOLVANTS

Les essences sont solubles dans un certain nombre de liquides qui sont eux-mêmes plus volatils que les parfums ; en y faisant dissoudre les essences et en soumettant ensuite à la distillation le mélange d'essence et de dissolvant, celui-ci, plus volatil, distille seul et laisse comme résidu l'essence pure.

C'est en partant de ce principe que Millon a fait avec plein succès, en 1856, les premières applications des dissolvants à l'extraction du parfum des fleurs en Algérie. A cet effet, les matières premières, préalablement bien divisées, sont mises dans un récipient, dans lequel on verse ensuite le dissolvant. Après avoir laissé en contact pendant quelque temps, on fait écouler le liquide dans la cucurbite d'un appareil à distiller et on chauffe jusqu'au point d'ébullition du dissolvant. Celui-ci se vaporise, tandis que l'essence reste au fond de l'appareil.

Millon [1] est parti de ce principe qu'on altère les parfums naturels dès qu'on leur applique une température supérieure à celle que la plante trouve dans l'atmosphère ; c'est en conformité de ce principe que l'auteur s'est attaché à séparer le parfum en le dissolvant dans un liquide très volatil qu'il expulse ensuite par la distillation.

Millon a fait des essais d'extraction avec l'éther, le sul-

[1] *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1856, p. 281 et 407.

fure de carbone, le chloroforme, la benzine, etc. Il a obtenu d'excellents résultats avec l'éther et le sulfure de carbone. « Le procédé opératoire, dit-il, est très simple : on introduit la fleur dans un appareil à déplacement, puise on verse de l'éther sur elle de manière à la recouvrir. Au bout de 10 à 15 minutes, on laisse écouler le liquide et on introduit une nouvelle quantité d'éther qui sert au lavage et qui n'y séjourne pas plus que la première. L'éther dissout le parfum et l'abandonne ensuite par la distillation, sous forme d'un résidu blanc ou diversement coloré, tantôt solide, tantôt oléagineux et liquide, et devenant toujours solide au bout de quelque temps. » Ce résidu, il l'exposait ensuite en couches minces au soleil où il fondait. En remuant fréquemment la masse, il faisait évaporer les dernières traces du dissolvant. Le dissolvant récupéré par la distillation de la solution ne doit être réemployé que pour l'extraction d'un parfum de même espèce que celui pour lequel il a déjà servi. Pour cette extraction il faut employer des fleurs bien fraîches, car ce n'est qu'alors qu'elles possèdent toute leur finesse. La distillation du dissolvant dans un courant d'acide carbonique a été trouvée nuisible au parfum ; aussi Millon a remarqué que les parfums purs ne se détérioraient pas au contact de l'oxygène de l'air, d'où il concluait que les altérations qu'ils subissent proviennent de la présence de matières étrangères.

Le parfum pur a pu être quelquefois séparé des matières étrangères par l'alcool, vu que celui-ci ne dissout que très peu de matières colorantes et grasses, et nullement les cires végétales. Mais il a été impossible d'obtenir à l'état pur le parfum de la solution alcoolique.

L'idée de Millon a été ensuite reprise par Hirzel, qui se servit des éthers de pétrole soigneusement épurés. Son procédé, breveté en 1863, consiste à mettre dans un cylindre les fleurs fraîchement cueillies, à verser dessus de l'éther de pétrole et à fermer ensuite hermétiquement le cylindre.

Après 10-15 minutes de contact, l'éther était dirigé sur les fleurs fraîches d'un deuxième cylindre, ensuite dans un troisième et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il fût saturé d'essence. Ensuite, il soumettait le dissolvant saturé à la distillation qui laissait comme résidu l'essence mélangée d'un peu de matières grasses, colorantes, etc. Il appliquait surtout ce traitement à l'extraction du parfum du muguet, du réséda, du lis, de la cannelle, de la vanille, des girofles, des fleurs d'arnica.

Comme dissolvants il y a donc : le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone, l'éther de pétrole, et en dernier lieu le tétrachlorure de carbone.

Pour la démonstration de ce système d'extraction, nous

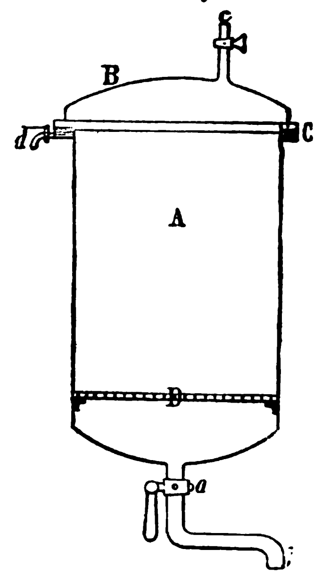


Fig. 27. — Appareil d'extraction des parfums par les dissolvants.

décrirons un appareil très simple pour le travail sur une petite échelle, d'après G. Bornemann. Cet appareil se compose d'un cylindre en tôle A étamé à l'intérieur (*fig.* 27) muni d'un robinet de vidange *a*, d'un couvercle B et d'un

robinet supérieur *c*. Le couvercle ferme hermétiquement à l'aide d'un joint hydraulique. Dans A se trouve le fond perforé D sur lequel on pose les plantes aromatiques. On ferme ensuite le robinet *a* et l'on verse le dissolvant sur les plantes jusqu'à ce qu'il les recouvre complètement. On applique le couvercle B, on remplit d'eau la gouttière C, on ferme *c* et on abandonne le mélange à lui-même pendant une demi-heure ou une heure. On ouvre ensuite le robinet *c* et l'on fait couler le contenu de l'appareil par *a* dans un appareil à distiller au bain-marie, on chauffe celui-ci un peu au-dessus du point d'ébullition du dissolvant, après quoi il commence à distiller, tandis que l'essence reste dans la cucurbite. Mais elle retient toujours de faibles proportions de dissolvant qui sont très difficiles à éliminer. Le dissolvant dissout souvent encore, outre l'essence, des matières grasses, de la résine, de la matière colorante, etc. Ces matières ne sont pas volatiles. C'est pourquoi on est obligé de soumettre l'essence à la rectification ; dans ce cas, l'essence distille, tandis que les matières dissoutes restent dans l'alambic.

La distillation de l'essence s'effectue le mieux avec la vapeur d'eau.

Pour faire passer par l'essence un courant d'acide carbonique après la distillation, on y plonge un tuyau muni d'une couronne perforée, et l'on y fait passer de l'acide carbonique pur. Celui-ci peut entraîner des traces d'essence ; c'est pourquoi on dirige le courant sur le fond d'un vase bien propre et rempli d'eau où les gouttelettes d'essence se déposent.

Ce petit exposé montre de suite les avantages et les inconvénients de ce procédé. Comme l'extraction se fait à froid, le procédé en lui-même est simple et recommandable; et la séparation du dissolvant est facile, vu son point d'ébullition peu élevé.

Mais tous les inventeurs qui s'étaient d'abord occupés de

l'extraction des parfums par les dissolvants ont été arrêtés par la difficulté de débarrasser entièrement le parfum des dernières traces de dissolvant qu'il retient avec une énergie toute particulière et dont la présence suffit pour dénaturer son odeur. Nous verrons plus loin que ce problème a été pleinement résolu.

Nous allons énumérer les conditions requises pour l'application de ce procédé d'extraction et décrire quelques-uns des appareils employés.

En ce qui concerne d'abord le dissolvant, il est à peine besoin de faire remarquer qu'il doit être pur afin de ne pas modifier le parfum de l'essence ; il doit avoir le pouvoir dissolvant nécessaire, et enfin, être très volatil. Il doit être bon marché, ne pas présenter de danger d'incendie, n'être pas nuisible à la santé.

Le tableau suivant résume pour les différents dissolvants les données qu'il importe de connaître.

Dissolvants	Odeur	Densité	Point d'ébullition	Prix approximatif p. 100 kg
			0°.C	
Sulfure de carbone .	Ethérée. . . .	1,297 à 0°	46	75 » (à 96 %)
Alcool.	Spiritueuse . .	0,80625 à 0° 0,79367 à 15°	78,3	200 »
Ether	Forte, éthérée .	0,736 à 0° 0,702 à 15°8	34,9	112,50
Chlorure de méthyle.	Ethérée. . . .	0,9915 à — 25°	24	1.000 »
Chloroforme. . . .	Moelleuse éthérée.	1,5266 à 0°	61	420 »
Acétone	Ethérée rafraîchissante . .	0,8144 à 0°	56,5	300 »
Ether de pétrole . .	Forte, éthérée très caractéristique	0,667-707	65-70	70 »
Canadol				87,60
Benzine				56,25
Benzol.	Aromatique très caractéristique	0,885 à 15°	80,5	203 »

En ce qui concerne le prix des dissolvants, c'est la benzine qui est le meilleur marché, en deuxième lieu vient l'éther de pétrole. Abstraction faite du chlorure de méthyle, employé seulement avec l'appareil Naudin, c'est le chloroforme qui est le plus cher. Les dissolvants les plus volatils sont le pétrole, l'éther et le sulfure de carbone.

Tout bien considéré, le dissolvant le plus recommandable est l'éther de pétrole ; c'est ce dissolvant que la Société des parfums naturels de Cannes a adopté après avoir successivement essayé tous les autres, en commençant par le chlorure de méthyle. Voici, du reste, un extrait d'un rapport fait à ce sujet par M. Vincent, qui a étudié la question :

« La première expérience faite sur des bois odorants réussit, mais en donnant un produit d'une odeur désagréable, car le chlorure de méthyle industriel employé renfermait des traces d'un produit pyrogéné à odeur très persistante. Je m'occupai alors de purifier le chlorure dont l'odeur propre est douce et éthérée, et j'y parvins bientôt en traitant le produit à l'état gazeux, par de l'acide sulfurique concentré qui retient complètement la matière à odeur désagréable. Le chlorure de méthyle liquéfié après ce traitement ne laisse aucun résidu odorant par évaporation, il est apte à dissoudre les parfums et à les abandonner ensuite par évaporation en leur laissant toute leur suavité.

« La première expérience fut faite sur des fleurs d'oranger dans un appareil en verre et le produit obtenu fut apprécié par plusieurs parfumeurs comme étant de beaucoup supérieur au néroli obtenu par distillation des fleurs par la vapeur d'eau.

« Après ces premiers essais encourageants, on installa un appareil de moyenne dimension permettant d'établir la valeur industrielle du nouveau traitement en opérant à la fois sur plusieurs kilogrammes de fleurs et de plantes diverses. Cet appareil, qui fonctionne depuis plusieurs mois avec la plus parfaite régularité, se compose de :

« 1° Un vase digesteur dans lequel on met les plantes dont on veut extraire le parfum.

« 2° D'un réservoir à chlorure de méthyle liquide préalablement purifié dans l'acide sulfurique.

« 3° D'un vase clos, dans lequel on reçoit le chlorure chargé des principes enlevés aux plantes et où, à l'aide d'une pompe, on le fait vaporiser.

« 4° D'une pompe permettant de faire le vide au-dessus du chlorure à vaporiser et d'en comprimer la vapeur dans un serpentin liquéfacteur refroidi où le chlorure liquéfié retourne dans le réservoir n° 2. Cette dernière partie de l'appareil n'est autre que la machine frigorifique.

« Pour procéder à l'extraction des parfums, de celui de la rose, par exemple, on remplit le digesteur avec les fleurs; on ferme l'appareil, puis à l'aide d'un robinet à cône, on fait arriver le chlorure de méthyle liquide du vase 2, de façon à baigner les fleurs. On laisse deux minutes en digestion, puis on fait passer le liquide chargé de parfum dans le vase 3. On fait alors arriver une nouvelle charge de chlorure de méthyle sur les fleurs, de façon à opérer un épuisement méthodique ; on recommence ainsi plusieurs fois, en envoyant toujours le chlorure dans le vase 3, après filtration sur les fleurs. Enfin, on fait le vide dans le digesteur pour enlever le chlorure qui imbibe les matières, et on refoule dans le liquéfacteur, ensuite, on fait passer un jet de vapeur à travers la masse épuisée pour chasser le chlorure retenu par la petite quantité d'eau que renferment les fleurs, et on reçoit le gaz humide dégagé dans un gazomètre, d'où la pompe l'aspire pour le liquéfier après dessiccation.

« Le liquide chargé de parfum et renfermé dans le vase 3 est évaporé dans le vide. A cet effet, on fait passer autour de ce vase un courant d'eau à 30° environ, pendant que la pompe aspire le chlorure de méthyle, qui se vaporise alors rapidement. Lorsque le manomètre placé sur l'appareil, et qui indiquait au début une pression de 3 à 4 atmosphères,

accuse un vide de 1/2 atmosphère, on met fin à l'opération. En ouvrant le vaporisateur, on trouve le parfum, résidu de la vaporisation du chlorure, mêlé à la matière grasse et cireuse. Ce mélange, traité à froid par l'alcool, abandonne le parfum avec toute la suavité qu'il possédait dans la plante.

« En opérant ainsi, on peut non seulement obtenir les parfums généralement extraits par distillation des plantes au moyen de la vapeur d'eau, mais aussi ceux qui, trop altérables, ne peuvent être obtenus par distillation et ne sont recueillis que par l'enfleurage ; c'est-à-dire par dissolution à froid dans la graisse. Tels sont ceux du jasmin et de la violette.

« Les échantillons que j'ai présentés à la Société d'Encouragement permettront de juger de la suavité de ces parfums extraits en quelques instants par le chlorure de méthyle.

« Les résultats obtenus avec la plupart des plantes odorantes, soit fleurs, graines, écorces, racines, ont en outre prouvé que l'on obtenait ainsi un rendement beaucoup plus grand que par la méthode ordinaire ; ce surplus de rendement, pouvant atteindre jusqu'à 25 %, donne une grande supériorité au procédé.

« M. Massignon fait construire en ce moment une installation capable de traiter par le chlorure de méthyle 1 000 kilogrammes de fleurs par jour, et il compte la faire fonctionner à Cannes. La pompe de compression employée est celle de la machine frigorifique, capable de produire 60 kilogrammes de glace à l'heure [1]. »

Dans une conversation que nous avons eue avec M. Massignon, de la Société des parfums naturels de Cannes, celui-ci nous a confirmé le contenu du rapport de M. Vincent ; mais comme nous le disions plus haut, le chlorure de méthyle a été abandonné à cause de son prix élevé et de la

[1] D'après une communication faite à la Société d'Encouragement.

difficulté qu'on éprouvait à l'obtenir pur. On s'est donc définitivement arrêté à l'éther de pétrole, qui préalablement épuré à l'usine même de Cannes, fournit d'excellents résultats. Le parfum obtenu par ce procédé, appelé « cire de parfum », est vendu 900 à 1 500 francs le kilogramme suivant la provenance. Ce parfum a une finesse incomparable à laquelle n'étaient habitués ni les parfumeurs ni leur clientèle, et c'était là au début un des principaux obstacles à l'écoulement de ce produit.

Le procédé d'extraction des parfums par les dissolvants n'est entré que depuis quelques années dans la pratique industrielle. Nous donnerons la description ci-dessous du procédé appliqué par la *Société des parfums naturels de Cannes ;* toutefois, comme la Société exploitante fait de son procédé de purification un secret de fabrication, nous nous bornerons à la description du matériel d'extraction proprement dit. Il représente de grandes analogies avec une batterie de diffusion en sucrerie. Un certain nombre de récipients fermés (10 à 12), désignés sous le nom d'*extracteurs* et disposés en série continue, reçoivent les fleurs qui y sont rangées avec soin en évitant de les froisser : puis un jeu de pompes et de robinets convenables y fait passer à tour de rôle le dissolvant qui s'enrichit peu à peu, le dissolvant le plus pauvre passant sur la fleur épuisée de manière à faire des lessivages méthodiques et réaliser une extraction régulière et aussi parfaite que possible. Ce travail se fait à froid pour éviter d'altérer la fleur en la chauffant et conserver au parfum toute sa finesse.

Les extracteurs ont la forme de vases cylindriques, fermés à la partie inférieure par un fond fixe et à la partie supérieure par un couvercle mobile, analogue à ceux employés dans le traitement des grignons d'olives par le sulfure de carbone.

La fleur épuisée est séparée du dissolvant dont elle reste imprégnée, au moyen d'un fort courant de vapeur d'eau

qui volatilise ce dissolvant et le fait passer dans un serpentin refroidi où on le recueille pour le faire rentrer dans la circulation. C'est la purge. Après la purge, on vide l'extracteur et on le recharge avec des fleurs fraîches pour le faire rentrer dans le circuit.

Pour ne pas perdre de dissolvant, il faut que ces transvasements des solutions soient opérés en vases clos à l'abri de l'air.

Pour cela chaque extracteur E est relié (*fig.* 28) :

A. A la partie inférieure :

1° Avec la conduite d'amenée de dissolvant neuf DN.

2° Avec la conduite de dissolvant en travail DT qui porte outre chaque extracteur une soupape S, toutes les soupapes de la batterie d'extraction s'ouvrant dans le même sens (celui de la circulation du liquide en travail).

3° Avec la conduite de dissolvant le plus chargé de parfum DC, dissolvant qui va être évaporé, pour en séparer le parfum.

4° Avec la conduite d'évacuation du dissolvant retenu par les fleurs épuisées P, dissolvant que l'on chasse par un fort courant de vapeur d'eau introduit dans l'extracteur, et qui a pour effet de vaporiser ce dissolvant qui va se condenser dans un serpentin non porté sur la figure ci-dessus.

B. A la partie supérieure :

Avec une conduite M allant au tableau de manœuvre qui concentre en un seul point les mouvements (introduction et évacuation alternatives sur chaque appareil) des gaz ou air par intermédiaire desquels se produit le transvasement des solutions d'un extracteur au suivant.

Ce tableau de manœuvre se compose d'une série de robinets distributeurs à 2 directions en nombre égal à celui des extracteurs.

Chacun de ces robinets distributeurs fait communiquer à volonté le haut de l'extracteur, soit avec la conduite d'amenée des gaz comprimé GC, soit avec la conduite d'évacua-

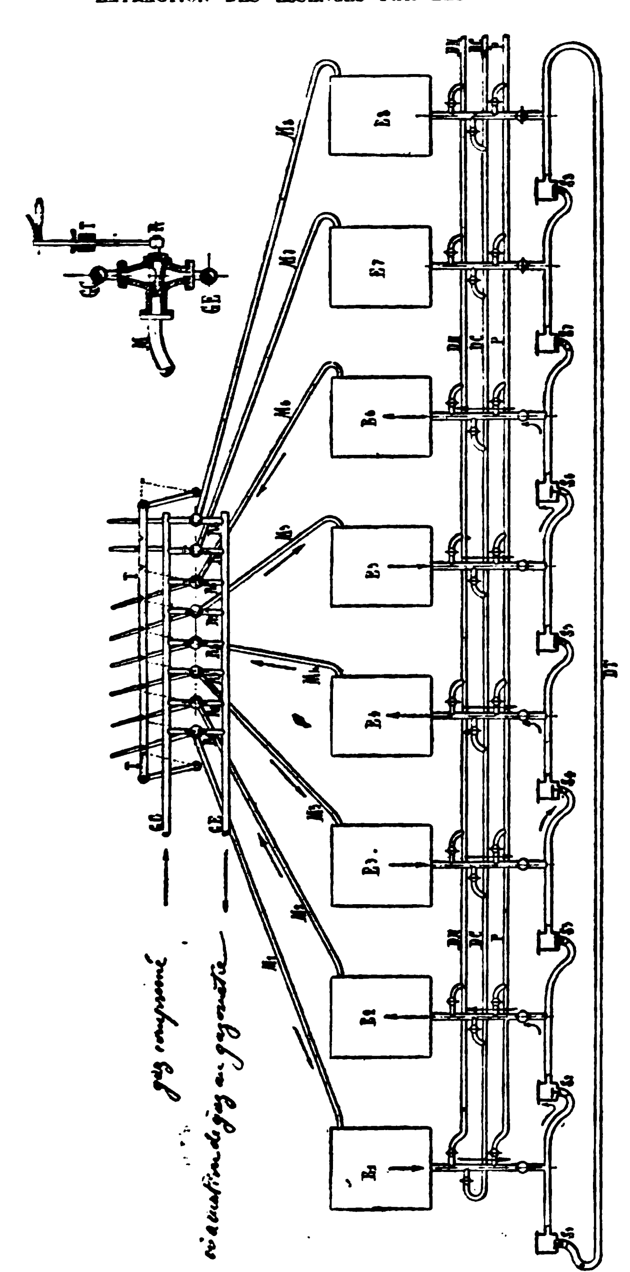


Fig. 28. — Batterie d'extracteurs.

tion des gaz GE, conduite allant à un gazomètre. Un compresseur de gaz aspire les gaz, air et vapeur de dissolvant dans le gazomètre, et les refoule dans la conduite GC.

Tous les leviers de manœuvre de ces robinets distributeurs peuvent être à volonté enclanchés sur une tringle de manœuvre T qui les met tous en mouvement d'un seul coup ; mais, comme cela est indiqué au dessin, les positions des distributeurs des appareils impairs sont inverses de celles des appareils pairs. C'est-à-dire que si, par un mouvement de la tringle de gauche à droite par exemple, on ouvre la communication des gaz comprimés sur les appareils impairs, on la ferme sur les appareils pairs, ouvrant par contre la communication de ces appareils pairs avec la conduite d'évacuation des gaz, et réciproquement ; de telle sorte que quand le dissolvant est poussé hors des appareils impairs par l'air comprimé, il rentre dans les appareils pairs (dont l'air s'échappe au gazomètre) en soulevant la moitié des soupapes S. Chaque volume de solution avance ainsi d'un extracteur, et va ainsi en s'enrichissant.

Tous les extracteurs étant chargés de fleurs, ce mode de marche exige de n'avoir que la moitié des extracteurs chargés de solution, les fleurs contenues dans les autres extracteurs ne retenant que le liquide d'imbibition.

Cette disposition des extracteurs permet de faire des lavages méthodiques, sans que les solutions se mélangent, sans avoir de robinets à manœuvrer sur les solutions, le sens de circulation de la solution dans les extracteurs étant assuré par les soupapes S 1, S 2. Les transvasements des solutions se font à la fois dans tous les extracteurs par un seul mouvement de la barre T du tableau de manœuvre. Les extracteurs épuisés et dont il s'agit de chasser le dissolvant par la vapeur pour le récupérer, peuvent néanmoins être isolés, les robinets distributeurs étant dans la position R 7 et R 8 figurée pour les 2 extracteurs 7 et 8.

La petite figure indique la coupe d'un de ces robinets distributeurs.

Quant au dissolvant chargé de parfum, il passe dans un alambic à vapeur, désigné sous le nom d'*évaporateur*, où la séparation des deux corps s'effectue par simple distillation. Le dissolvant plus volatil s'évapore, passe dans un serpentin refroidi où il se condense et est recueilli pour servir à nouveau ; le parfum reste dans l'alambic d'où on le sort à l'état de cire parfumée contenant encore une certaine proportion de dissolvant qui le rend impropre, en cet état, à être employé en parfumerie. Il est nécessaire de lui faire subir toute une série de manipulations délicates qui sont, comme nous l'avons dit, la propriété et le secret de fabrication de la Société industrielle qui seule emploie cette méthode.

Le parfum, pur et définitivement prêt pour l'emploi, se présente alors sous la forme d'une cire naturelle assez semblable à celle des abeilles et d'une puissance odorante extraordinaire : un kilogramme équivalant à 100 kilogrammes de pommade.

C'est ce produit qui est connu dans le commerce sous le nom d'*essence concrète*.

Le procédé par le sulfure de carbone est appliqué à l'extraction de l'essence d'iris à l'usine de MM. L.-T. Piver à Aubervilliers, où nous l'avons vu fonctionner. La racine d'iris est réduite en poudre fine, au moyen d'un concasseur du genre de ceux décrits plus haut, puis mise en contact avec le sulfure de carbone jusqu'à épuisement dans un vase clos. Le sulfure de carbone est ensuite vaporisé, et le parfum obtenu est rectifié avec 5 parties d'alcool. L'essence d'iris ainsi obtenue est d'une grande finesse et sert principalement à la fabrication du lait d'iris, une des nombreuses spécialités de la maison L.-T. Piver.

La figure 29 représente un appareil très simple pour l'extraction des parfums par les dissolvants ; il est basé sur

l'appareil de Soxhlet. Les fleurs à épuiser sont mises dans le vase A, plongé lui-même dans un réservoir d'eau froide ; le dissolvant est versé dans le vase B, placé dans un réservoir d'eau chaude. L'appareil étant monté comme l'indique la figure, on ferme tous les robinets à l'exception des numéros 1 et 2, et l'on chauffe l'eau du réservoir contenant le vase B pour faire bouillir le dissolvant. Celui-ci monte par le tube O dans le vase A où il se condense et pénètre la masse des fleurs qu'il traverse et redescend dans B par le tube vertical. Là il est vaporisé de nouveau en abandonnant l'huile essentielle qu'il a dissoute, et ainsi de suite, de sorte que l'opération est continue. Lorsque les fleurs sont épuisées, on ferme les robinets 1 et 2 et l'on ouvre le robinet 4.

On évapore alors le dissolvant qui passe par ce robinet 4 et se rend dans un condenseur. Finalement, on évacue par le robinet 5 l'huile essentielle qui est restée dans le vase B. Si, au cours de l'opération, il est nécessaire d'ajouter du dissolvant, on le verse par l'entonnoir 3.

Les reproches que l'on peut adresser à ces procédés proviennent en majeure partie d'une fabrication mal dirigée. Si quelques-uns de ces produits conservent l'odeur du liquide qui a servi à leur extraction, il ne faut attribuer ce défaut qu'à une évaporation incomplète du solvant ; on peut arriver facilement, à l'aide d'un tour de main très connu des praticiens, à faire disparaître la plus petite trace du dissolvant. Cette odeur peut aussi provenir de l'emploi d'un liquide mal purifié, dont les impuretés plus ou moins volatiles restent dans le produit final et en dénaturent le parfum. On a reproché aussi à ces procédés de ne pas donner des résultats identiques ; avec certaines fleurs, les produits obtenus sont irréprochables à tous les points de vue, mais avec d'autres, le parfum de la fleur est accompagné d'une odeur étrangère. Cet inconvénient provient de la nature des composants des fleurs, qui n'est pas la même pour

toutes. Il est très facile d'y remédier en choisissant un liquide qui, pour ces fleurs, ne dissolve pas les parties étrangères au parfum, qui lui communiquent leur odeur désagréable. Comme il est facile de le constater, les inconvénients que l'on pouvait reprocher à ces procédés tombent tous

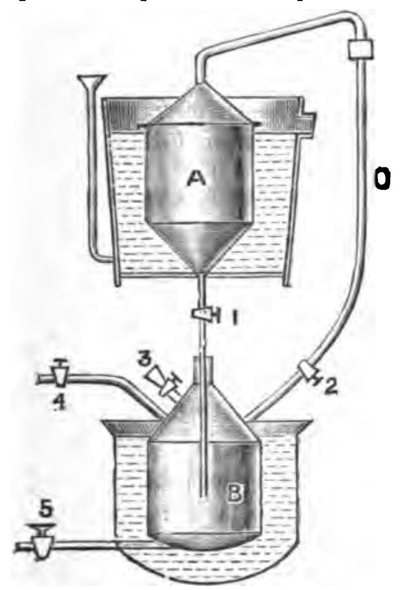


Fig. 29.

d'eux-mêmes devant un examen détaillé de la méthode. Ils disparaissent complètement avec une fabrication bien comprise et un emploi raisonné des disolvants. En dehors des avantages déjà cités, ces procédés permettent de traiter un grand nombre de fleurs qui n'avaient donné, avec la macération ou l'enfleurage, que des résultats tout à fait médiocres ; parmi celles-ci nous pourrons citer l'œillet, le mimosa, le muguet, l'héliotrope, le lilas, l'acacia, l'aubépine, les narcisses et beaucoup d'autres encore.

CHAPITRE VI

—

EPURATION ET CONSERVATION DES ESSENCES. RENDEMENT

ÉPURATION DES ESSENCES

Quel que soit le procédé employé pour l'extraction des essences, elles renferment toujours une certaine quantité d'impuretés, telles que : des matières pectiques, colorantes, des cires végétales, des résines, des matières grasses, de l'eau, etc. Ces impuretés s'y trouvent soit à l'état de simple mélange, soit en dissolution ; elles se séparent par le repos, mais il est impossible de les éliminer complètement par filtration. On soumet alors les essences à une nouvelle distillation avec la vapeur d'eau ou dans le vide. Ce dernier procédé est préférable, car par la distillation avec la vapeur d'eau, on n'obtient jamais les essences à l'état anhydre, ce qui fait qu'elles se troublent dès qu'on les mélange avec deux fois leur volume d'éther de pétrole. La rectification par la vapeur d'eau est cependant généralement employée. Les essences rectifiées sont plus claires, possèdent un parfum plus suave et se conservent mieux que les essences brutes.

Mais avant de soumettre les essences à la rectification, on leur fait subir une épuration purement mécanique qui dispense parfois de recourir à une nouvelle distillation. Par un repos prolongé, les impuretés qui y sont tenues en suspension se précipitent au fond du vase. Pour sépa-

rer ces impuretés, il suffit, lorsqu'on opère sur de petites quantités, de verser l'essence dans un entonnoir à séparation; lorsque les impuretés se sont déposées, on les fait écouler en ouvrant le robinet et on décante. Le dépôt est toujours mélangé avec un peu d'essence, on le verse sur un filtre ou sur un entonnoir garni d'ouate; l'essence s'en écoule goutte à goutte, tandis que les impuretés restent sur le filtre. Le filtre ou l'ouate est ensuite mis dans l'extracteur ou l'appareil à distiller. Lorsqu'on opère sur de grandes quantités, on décante simplement l'essence clarifiée et on remet le dépôt dans l'appareil à distiller.

Lorsque la clarification est trop lente, on filtre l'essence par les moyens ordinaires.

Les impuretés qui se trouvent en dissolution dans les essences sont plus difficiles à éliminer et résistent ordinairement à la filtration. On peut les séparer par dissolution de l'essence dans un dissolvant (l'alcool le plus souvent).

Pour rectifier une essence, on la met dans la cucurbite d'un alambic avec 5 ou 6 fois son volume d'eau et on distille ; ou mieux, on y envoie un jet de vapeur qui vaporise l'essence.

Si on veut éviter ce nouvel emploi de l'eau, on distille l'essence seule dans un appareil à vide, où l'ébullition a lieu à une température tellement faible que tout danger d'altération des essences disparaît. Dans ce cas, le chauffage se fait par injection de vapeur dans un double fond ou dans un serpentin fermé. Lorsqu'on opère sur de faibles quantités, il vaut mieux chauffer au bain-marie.

La figure 30 représente un appareil rectificateur chauffé par la vapeur. Cet appareil, qui a la forme primitive d'un œuf, a été récemment perfectionné par M. Egrot qui l'a rendu démontable dans toutes ses parties. Le remontage se fait au moyen des verrous système Egrot.

Cet appareil n'est jamais chauffé autrement que par la

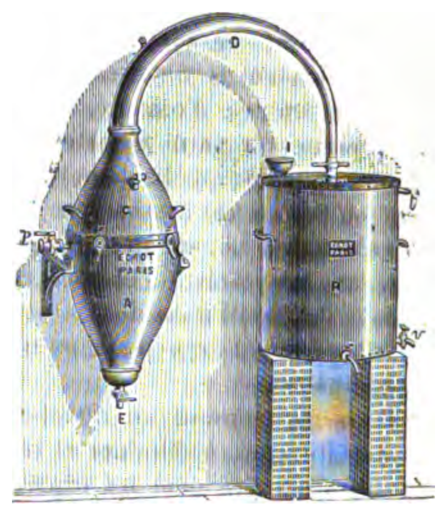


Fig. 30. — Œuf rectificateur perfectionné par M. Egrot.

vapeur, mais cette vapeur peut être fournie par la cucurbite d'un alambic dont on utilise alors le réfrigérant.

MÉTHODES EMPLOYÉES POUR ISOLER LE PARFUM DES ESSENCES

Il est relativement facile d'isoler le parfum d'une essence et de l'obtenir à l'état pur lorsqu'il constitue son élément prépondérant (l'eugénol dans l'essence de girofle, l'anéthol dans l'essence d'anis, etc.). Mais les difficultés à vaincre sont très grandes lorsqu'il faut mettre en œuvre de grandes quantités de matière première pour obtenir l'essence, comme par exemple, pour obtenir l'irone des racines d'iris, ou lorsque les essences dont on veut l'extraire contiennent un grand nombre de corps chimiquement analogues. Il suffit de rappeler qu'on peut tirer de l'essence d'aspic cinq substances différentes de la formule $C^{10}H^{18}O$, que dans les huiles essentielles on trouve les groupes $C^{10}H^{14}$, $C^{10}H^{16}$, $C^{10}H^{18}$, $C^{10}H^{20}$ et $C^{10}H^{12}O$, $C^{10}H^{14}O$, $C^{10}H^{16}O$, $C^{10}H^{18}O$ et $C^{10}H^{2}O$, et

qu'un grand nombre de ces combinaisons s'y trouvent à l'état d'isomères qui peuvent se transformer les uns en les autres ou subir diverses modifications.

Mais il ne suffit pas d'isoler le parfum à l'état pur, il faut encore le débarrasser de certains corps étrangers qui, bien qu'ils ne s'y trouvent souvent qu'à l'état de traces non dosables par l'analyse, ni décelables par aucun réactif chimique, suffisent parfois pour lui communiquer une odeur secondaire qui n'échappe pas à l'odorat du parfumeur. C'est ce qui explique les différences parfois considérables accusées par l'eugénol pur, le géraniol pur suivant leur provenance. En outre, la plupart des éléments constitutifs des essences sont liquides et on n'arrive le plus souvent à les isoler que par les méthodes physiques et chimiques combinées.

La méthode la plus simple du fractionnement est la congélation. Elle permet d'obtenir sans aucune difficulté, par exemple le safrol de l'essence de sassafras, l'anéthol de l'essence d'anis, le menthol de l'essence de menthe, et n'expose pas les substances à subir des modifications chimiques au cours de l'opération. On peut de la même manière éliminer les composants inodores d'une essence (le stéaroptène de l'essence de roses) et obtenir ainsi le parfum à un état plus concentré.

La *distillation* par la vapeur d'eau permet de séparer les éléments volatils de ceux qui ne le sont pas ; en opérant le fractionnement avec un appareil approprié on arrive à les isoler par à peu près. Mais, dans bien des cas on est exposé à décomposer le parfum ; certains éthers sont partiellement saponifiés par la vapeur, etc.

La *distillation fractionnée* est la méthode la plus employée, souvent sous pression réduite pour éviter autant que possible les décompositions qui pourraient influer sur la qualité du parfum. C'est ainsi que F.-W. Semmler et

F. Tiemann [1] ont décomposé l'essence de bergamote en quatre fractions par la distillation à une pression de 15 millimètres. La fraction obtenue entre 60 et 65° était en grande partie du limonène, celle recueillie entre 77 et 82° était du dipentène, celle de 87 à 91° était du linalol et celle de 99 à 105° de l'acétate de linalyle. Un fractionnement soigné leur a permis de séparer la méthylheptylcétone de la méthylnonylcétone de l'essence de rue et d'isoler de l'essence liquide du commerce un terpinéol solide fondant à 32°.

Mais la distillation fractionnée n'est pas toujours applicable, ainsi que le démontre le texte du brevet allemand n° 124.227. L'ébullition sous pression réduite transforme l'éther citralidenacétique en une combinaison isomère qui ne peut plus servir à la préparation de l'ionone. On arrivera vraisemblement à éviter les transformations de ce genre en faisant la *distillation dans le vide* presque absolu, qu'on peut obtenir à l'aide de la pompe à air de Babosche, ainsi qu'on peut s'en rendre compte au moyen de la lumière cathodique. A cet effet, F. Krafft et H. Weiland [2] construisent un appareil très simple, suffisant pour tous les travaux de laboratoire. Ils intercalent entre l'éprouvette de l'alambic et la pompe à mercure un tube de Hittorf qui, relié à un élément de Bunsen muni d'un indicateur d'étincelle, donne la lumière cathodique vert pomme dès que la raréfaction de l'air atteint environ 1 millionième de la pression atmosphérique. Il résulte des recherches de ces deux savants que l'abaissement du point d'ébullition est considérable lorsque la pression barométrique est ramenée de 15 à 0 millimètres. Ainsi, à 15 millimètres, l'acide stéarique bout à 232°,5 ; à 0 millimètre, il bout à 154°,5 (différence 78°). L'appareil cependant est d'un emploi difficile lorsqu'on opère sur des quantités un peu importantes, parce qu'alors la pompe à mercure fonctionne trop lentement pour empêcher l'air de

(1) *Berichte*, XXV, 1180.
(2) *Berichte*, XXIX, 316.

pénétrer dans l'appareil quand on change le récipient qui reçoit le produit de la distillation; elle cesse même de fonctionner complètement lorsqu'il se forme des gaz dans l'appareil à distiller ou lorsqu'il s'agit d'en éliminer des liquides très volatils (éther, alcool).

E. Fischer et C. Harries évitent ces difficultés en se servant de la pompe à air très puissante de Geryke et en refroidissant le récipient des produits de la distillation avec de l'air liquide du commerce. Un appareil à distiller de la capacité de 1 litre est ainsi ramené à une pression de 0,2 mm. en 10 minutes. L'appareil atteint bien son but, mais il est cher et très compliqué. Le problème de la distillation dans le vide pour la grande industrie est parfaitement résolu. Schimmel et Cie se déclarent très satisfaits des résultats qu'ils ont obtenus.

Rappelons enfin qu'on a encore recommandé un moyen très original pour séparer les terpènes des substances oxygénées dans les huiles essentielles. Une solution de salicylate de soude à 5 °/₀ aurait la propriété de ne fixer que ces substances. Mais on a remarqué que la séparation n'était pas bien nette.

Pour épurer les parfums solides, tels que la coumarine, la vanilline, etc., on a le plus souvent recours à la *cristallisation*.

La *sublimation* est appliquée presque uniquement pour raffiner le camphre.

Les méthodes physiques suffisent rarement pour isoler les parfums. Il est presque toujours nécessaire de les combiner avec les méthodes chimiques. De nombreux groupes de corps chimiquement analogues peuvent être débarrassés au moyen de réactifs chimiques appropriés des matières étrangères qui y sont mélangés. On élimine les acides en agitant le produit avec des carbonates alcalins, les phénols avec les alcalis, les aldéhydes et certaines cétones avec des solutions de bisulfite alcalin, les bases (par exemple l'éther

de l'acide anthranilique) avec des acides dilués. On fait réagir ces agents de différentes manières pour arriver à des résultats satisfaisants. Les cétones, qui ne se combinent pas avec le bisulfite, peuvent être transformées en oximes ou en semicarbazones, isolées comme tels et remises ensuite en liberté. Les alcools sont transformés en éthers phtaliques ou succiniques et mis ensuite en solution au moyen d'alcalis, ou encore en éthers peu volatils (benzoïque, valérianique, etc.). Lorsqu'une essence contient en même temps des alcools et des éthers, on facilite l'épuration en éthérifiant les premiers ou saponifiant les seconds. Les phénols bivalents forment des produits d'addition avec le carbonate de potassium, tandis que les éthers monovalents ne se prêtent pas à cette combinaison.

Un grand nombre de parfums produisent des réactions spécifiques qui permettent de les isoler en une simple opération : le géraniol se combine avec le chlorure de calcium, le carvone avec le sulfure d'hydrogène, le cinéol avec les acides phosphorique et arsénique.

Dans d'autres cas, on arrive à obtenir les parfums à l'état pur en détruisant les éléments moins stables qui s'y trouvent mélangés. La fenchone est relativement peu sensible à l'action de l'acide azotique concentré, tandis que les éléments qui l'accompagnent (l'anéthol dans l'essence de fenouil, la thuyone dans l'essence de thuya) sont rapidement oxydés. Le citral est polymérisé par les alcalis en combinaisons à point d'ébullition plus élevé, tandis que le géraniol qui y est mélangé n'est pas attaqué. Le citronnellol mis en ébullition avec de l'acide formique est éthérifié de façon normale, tandis que d'autres alcools terpéniques sont décomposés ou transformés en terpènes par déshydratation. La même méthode permet de débarrasser l'alcool phénylpropylique, très stable, de l'alcool cinnamique qui est facile à attaquer.

Le fractionnement des parfums exige souvent l'exécution

de réactions très délicates. Le citral se compose de deux stéréoisomères dont l'un se combine plus lentement avec l'acide cyanacétique que l'autre. Les acides de l'éther phtalique du géraniol et du citronnellol accusent des solubilités différentes, etc. Nous reviendrons sur ce sujet au chapitre *Analyse*.

CONSERVATION DES ESSENCES

Les essences sont généralement très fragiles et demandent des soins tout particuliers. En règle générale, il faut les conserver en vases pleins, bien bouchés, à l'abri de l'air, de la lumière et de la chaleur, car ces trois éléments leur nuisent le plus. Les essences conservées en dehors de ces conditions perdent la finesse de leur parfum, prennent une odeur de térébenthine ; parfois elles se résinifient.

Pour obtenir une bonne fermeture hermétique, on recouvre le col des vases bouchés d'une capsule de caoutchouc ou de baudruche. En outre, pour prélever de l'essence sur les flacons, il faut se garder de verser ; on se sert alors d'une pipette, afin de ne pas laisser de bavures d'essence sur les parois du vase où elle ne tarderait pas à se résinifier. Enfin, tenir les vases pleins, autant que possible.

D'après von Dragendorff, les essences conservées longtemps perdent la propriété d'être miscibles en toutes proportions avec l'alcool ; elles ne fournissent alors des dissolutions claires qu'avec très peu d'alcool, ce qui est un inconvénient. Ce changement doit être évidemment attribué à une résinification partielle.

D'après C.-A. Macdonald, on assure le mieux la conservation des essences facilement oxydables en versant dans les vases qui doivent les contenir une couche de 2-3 centimètres de glycérine, après quoi on remplit les vases d'essence et les place sur le goulot. Ce moyen permettrait de

Plantes	Rendement pour cent	Plantes	Rendement pour cent
Ail (tiges)	3 à 4	Cèdrat (écorce)	variable
Ajowan (semences) . .	0,007	Cèdre (bois)	2,5 à 4,5
Amandes amères . .	0,5 à 1	Céleri (tiges).	0,1
Aneth (fruits)	2 à 4	» (fruits)	2,5 à 3
Angéliques (fruits) . .	1 à 1,2	Citron (écorce)	variable
» (tiges) . .	0,02	Citronnelle (tiges) . . .	variable
Angosture (écorce) . .	1,5	Copahu (baume). . . .	40 à 80
Anis du Chili (fruits) .	1,9 à 1,6	Coriandre (fruits) . . .	0,2 à 1
» d'Espagne (fruits).	3	Cubèbe (fruits)	10 à 18
» d'Italie (fruits). .	2,7 à 3,5	Culilavan (fruits) . . .	3,5 à 4
» du Mexique (fruits).	1,9 à 2,1	Cumin (fruits)	2,5 à 4
» de Prusse (fruits).	2,4	Damiana (feuilles). . .	0,9 à 1
» de Russie (fruits).	2,4 à 3,2	Dictam (tiges).	0,7
» de Syrie (fruits) .	1,5 à 6	Eucalyptus (feuilles) . .	»
» de Thuringe. . .	2,4	» amygdalina .	3,3
Arnica (fleurs). . . .	0,04 à 0,07	» citridora . .	1 à 4
» (racines) . . .	0,5 à 1	» dealbata . .	2,7
Asa fœtida (résine) . .	3,3 à 3,7	» globulus . .	0,8 à 3
Aspic (tiges).	variable	» odorata . .	1,4
Badiane (fruits) . . .	5	» oleosa . . .	1,25
Bay (feuilles)	2,3 à 2,5	» staigeriana .	2,5 à 3,7
Bergamote (écorce) . .	variable	Fenouil (fruits)	1 à 6
Bucco (feuilles) . . .	1 à 2	Galbanum (résine). . .	14 à 22
Calamus (tiges) . . .	0,2	Genièvre (baies) . . .	0,6 à 1,5
Camomille (fleurs) . .	»	Géranium (tiges) . . .	0,18
» d'Allemagne.	0,1 à 0,3	Gingembre (rhizome). .	2 à 3
» romaine . .	0,8 à 1	Houblon (fleurs) . . .	0,3 à 1
Camphrier (feuilles). .	1,85	Hysope (tiges)	0,3 à 0,9
» (bois) . . .	4	Jaborandi (feuilles) . .	0,4
Cannellier (écorce) . .	0,5 à 1	Lavande (fleurs). . . .	variable
» (feuilles) . .	1,8	Linaloé (bois)	»
» blanc (écorce).	0,7 à 1	» de la Guyane. .	1
Cardamomes (fruits). .	2 à 8	» du Mexique . .	7 à 9
Carvi (fruits)	3 à 7	Livèche (tiges)	0,1 à 0,2
Cascarille (écorce) . .	1,5 à 3	» (fruits). . . .	1 à 2
Cassia (feuilles) . . .	0,54	» (racines) . . .	0,3 à 1
» (boutons) . . .	1,9	Macis (arilles)	4 à 15
» (pédoncules) . .	1,7	Mandarine (écorce) . .	variable
» (écorce). . . .	1,2	Marjolaine (tiges) . . .	0,3 à 0,9
» (rameaux) . . .	0,2	Matico (feuilles) . . .	1 à 3,5

Plantes	Rendement pour cent	Plantes	Rendement pour cent
Matico (feuilles et fleurs)	3,5 à 5,5	Rose (fleurs)	0,02
Menthe (arvensis). . .	0,22	Sabine (rameaux) . . .	4 à 5
» poivrée (tiges) .	0,1 à 1,5	Santal (bois de). . . .	1,6 à 5
» verte (tiges).	0,3	Sassafras (écorce des racines)	7 à 8
Moutarde (semences) .	variable	Sauge (feuilles). . . .	1,5 à 2,5
Néroli (fleurs)	0,1	Semen-contra (fruits). .	5
Nielle (semences). . .	0,5	Storax (baume)	0,4 à 1
Noix muscade (fruits) .	8 à 15	Tanaisie (tiges)	0,1 à 0,3
Oignon (tiges et bulbes).	0,004	Térébenthine française .	16
Orange (écorce) . . .	variable	Thuya (feuilles). . . .	0,5
Origan (tiges)	2 à 9	Thym (tiges)	0,3 à 2,6
Patchouli (feuilles) . .	1,5 à 4	Valériane (racines) . .	0,5 à 1
Persil (fruits)	2 à 6	Vétiver (racines). . . .	0,4 à 0,9
Pin (aiguilles)	0,1 à 0,8	Wintergreen (véritable).	0,75
Poivre (fruits). . . .	1 à 2	» (bouleau) .	0,6
Pouliot (feuilles) . . .	3	Ylang-Ylang (fleurs) . .	très faible
Réséda (fleurs). . . .	0,002		

conserver les essences pendant plusieurs mois sans aucune altération. Mais il ne faut pas perdre de vue que la glycérine absorbe du parfum.

En ce qui concerne le rendement des plantes en essence, il est variable suivant les plantes elles-mêmes, la nature du sol où elles végètent, les soins apportés à la culture, le climat et les conditions atmosphériques.

Le tableau ci-dessus a été dressé par la maison Schimmel; les chiffres qui y sont indiqués représentent toujours des moyennes.

CHAPITRE VII

—

ETUDE DES ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS DES HUILES ESSENTIELLES

Les groupes dont les membres se trouvent le plus souvent dans les huiles essentielles sont : les terpènes, les alcools, les acides, les éthers, les aldéhydes, les cétones, les phénols et les éthers de phénols, les lactones, les composés sulfurés et les paraffines.

I. — Les Terpènes

Les corps de ce groupe sont ceux qui se rencontrent le plus souvent dans les huiles essentielles. Le nombre des terpènes décrits par différents chimistes est très considérable ; mais Wallach en ayant fait une étude approfondie, a pu réduire sensiblement ce nombre. Les mieux définis sont ceux décrits ci-dessous. Ce sont, à une seule exception près, des hydrocarbures liquides volatils de la formule $C^{10}H^{16}$. Tout en ayant des propriétés très voisines les unes des autres, ils accusent des différences chimiques suffisantes pour pouvoir être nettement différenciés. Les terpènes les mieux définis sont : le pinène, le camphène, le limonène, le dipentène, le sylvestrène, le carvestrène, le phellandrène, le terpinolène, le terpinène et le thuyène.

Comme substances odorantes, les hydrocarbures ne possèdent pas une grande importance. On les obtient à l'état pur par la distillation fractionnée et, en les traitant par le

sodium métallique, on peut les débarrasser éventuellement de toutes traces de corps oxygénés. Ils sont très répandus et forment l'élément principal d'un grand nombre d'huiles essentielles. Il nous paraît dès lors utile de les décrire rapidement et d'indiquer leurs constantes physiques.

Pinène. — Cet hydrocarbure se trouve dans la nature aussi bien sous la forme dextrogyre que sous la forme lévogyre. Il a été décrit successivement sous les noms de térébenthène, australène, eucalyptène, laurène, olibène et massoyène ; mais tous ces produits étaient du pinène plus ou moins impur.

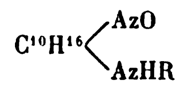
Les variétés actives de pinène sont préparées par distillation fractionnée d'un certain nombre d'huiles essentielles. L'essence de térébenthine américaine est la source principale du pinène droit, l'essence de térébenthine française fournit le pinène gauche. Le pinène optiquement inactif ne se rencontre pas dans la nature ; on l'obtient en chauffant du nitrosochlorure de pinène avec de l'aniline. Ses propriétés, d'après Wallach [1] sont les suivantes :

C'est un liquide inactif, bouillant à 155-156°, ayant un poids spécifique de 0,858 à 20° ; indice de réfraction pour la raie D 1,4653 à 21°. Les pinènes actifs les plus purs qu'on ait préparés ont des propriétés identiques à celles que nous venons d'indiquer, si ce n'est que leur rotation est d'environ + 40° ou — 40°. Traité par l'acide chlorhydrique gazeux, le pinène fournit un monochlorhydrate $C^{10}H^{16}HCl$ qui se présente sous forme de cristaux fusibles à 125° et connus sous le nom de camphre artificiel. Chose curieuse, le chlorhydrate préparé au moyen du pinène droit est inactif [2], tandis que celui qui provient du pinène gauche est fortement lévogyre. Si l'on enlève au chlorhydrate de pinène sa molécule d'acide chlorhydrique au moyen d'acétate de sodium et d'acide chlorhydrique, l'hydrocarbure mis en liberté n'est

(1) *Ann. d. chem.* CCLII, p. 132 et CCLVIII, p. 343.
(2) *Gazz. chim.* 1888 p. 223.

pas du pinène, mais du camphène. Par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique sur le pinène, on obtient du dichlorhydrate de dipentène, grâce à un nouvel arrangement moléculaire.

Le pinène traité par le chlorure de nitrosyle fournit un composé caractéristique $C^{10}H^{16}AzOCl$, qui est d'une grande utilité pour identifier l'hydrocarbure. On le prépare [1] en ajoutant 15 cm³ d'acide chlorhydrique fumant à un mélange composé de 50 cm³ d'essence de térébenthine et du même volume d'acide acétique glacial et du nitrite d'éthyle, en ayant soin de bien refroidir pendant l'opération. Le nitrosochlorure se sépare sous forme de précipité cristallin, et peut être purifié par des lavages à l'alcool. Il fond alors à 103° et est inactif. En faisant agir sur ce nitrosochlorure des solutions alcooliques de différentes amines, on obtient des nitrolamines caractéristiques, ayant pour formule générale



où R est le radical amine. Parmi ces composés citons la pinène-nitrolpipéridine, qui fond à 118°, et la pinène-nitrolbenzylamine qui fond à 122°. En traitant le nitrosochlorure de pinène par la potasse alcoolique, on obtient le nitrosopinène $C^{10}H^{15}AzO$. Ce corps forme des cristaux monocliniques fondant à 132°. L'action du brome sur le pinène donne naissance à un dibromure solide $C^{10}H^{16}Br^2$, qui fond à 169°, et peut être à un tétrabromure liquide.

Camphène. — C'est le seul terpène solide que l'on connaisse. Il se trouve en petites quantités dans quelques huiles essentielles, comme celles de citronnelle, de gingembre et de camphre. On le prépare artificiellement au moyen de plusieurs réactions, telles par exemple que celle mentionnée plus haut et qui consiste à enlever l'acide chlorhydrique au

(1) *Ann. de Chem.* CCLIII, p. 251.

monochlorhydrate de pinène, ou encore par l'action de la chaleur en présence d'anhydride acétique sur la bornylamine $C^{10}H^{17}AzH^2$: la bornylamine est dépouillée de son ammoniaque et il reste du camphène, d'après l'équation :

$$C^{10}H^{17}AzH^2 = C^{10}H^{16} + AzH^3.$$

Le camphène est un corps cristallisé, fondant à 48-49° d'après Wallach, à 51-54° d'après Brühl. Il bout à 158°,5-159°,5. Il est connu sous la forme inactive aussi bien que sous les formes dextrogyre et lévogyre. Un échantillon préparé par Bouchardat (1) était lévogyre $[\alpha]_D = -80°,6$. Les composés du camphène sont moins stables que ceux du pinène ; la plupart d'entre eux n'ont pas été préparés à l'état de pureté.

Limonène. — Ce terpène est un des plus importants ; il entre pour 80 à 90 °/₀ dans la composition de plusieurs huiles essentielles. On le connaît sous les formes dextrogyre et lévogyre, tandis que sous la forme inactive, il est connu sous le nom de dipentène, que nous étudierons séparément. Ce terpène est, avec le sylvestrène et le caryophyllène, le seul qui possède un parfum prononcé. Il est contenu en proportion importante dans les essences d'écorce d'orange, de citron, de bergamote, de mandarine, de limette d'Italie, de néroli, de petit-grain, de carvi, etc ; on l'extrait principalement de l'essence d'écorce d'orange ou de celle de carvi par distillation fractionnée. Son parfum est agréable et rappelle celui du citron.

Le limonène a été décrit aussi sous les noms d'hespéridène, citrène, carvène, etc. C'est un liquide d'une densité de 0,846 à 20°, bouillant à 175-176°, et ayant un indice de réfraction de 1,4746. Les échantillons les plus purs de limonène droit et de limonène gauche qu'on ait préparés avaient un pouvoir rotatoire de + 106°,8 et de — 105°.

(1) *Comptes-rendus*, CIV, p. 693.

Traité par l'acide chlorhydrique, le limonène fournit un monochlorhydrate actif; mais, en présence d'eau, il forme un dichlorhydrate de dipentène. Le brome le transforme en un tétrabromure $C^{10}H^{16}Br^{4}$ qui fond à 104° et qui est très utile pour l'identification de l'hydrocarbure. Les deux limonènes fournissent des nitrosochlorures $C^{10}H^{16}AzOCl$, dont chacun peut être scindé en deux modifications. Ici, comme dans tous les cas analogues, la seule différence qu'il y ait entre les dérivés des deux limonènes est que leurs pouvoirs rotatoires sont égaux, mais de sens contraires; leurs formes cristallines sont également différentes.

Les nitrosochlorures donnent, par l'ébullition avec de la potasse alcoolique, des nitrosolimonènes $C^{10}H^{15}AzO$. Ceux-ci sont identiques aux deux carvoximes, et leur formule de constitution est probablement $C^{10}H^{14}AzOH$. Ils fondent tous deux à 72°. La carvoxime préparée au moyen du nitrosochlorure de limonène gauche est dextrogyre. Les déterminations expérimentales suivantes montrent jusqu'à quel point concordent les pouvoirs rotatoires des dérivés des différents limonènes. Théoriquement, les pouvoirs rotatoires devraient être identiques.

Composés	Préparé avec du	
	Limonène droit	Limonène gauche
Limonène	+ 106°,8	— 105°
Tétrabromure	+ 73 ,3	— 73 ,4
Nitrosochlorure	+ 313 ,4	— 314 ,8
Carvoxime	+ 39 ,3	— 39 ,7
Nitrobenzylamine	+ 163 ,8	— 163 ,6
Monochlorhydrate	— 40	+ 39 ,5

Dipentène. — Cet hydrocarbure a été considéré pendant longtemps comme un corps distinct; il n'est en réalité que du limonène sous sa forme inactive. Les limonènes ont avec

le dipentène le même rapport que les acides tartriques actifs avec l'acide racémique. On trouve le dipentène dans plusieurs huiles essentielles, par exemple, dans l'huile de camphre, dans certaines essences de térébenthine, et dans celles de cubèbe et de thym. Il résulte également de l'isomérisation de plusieurs autres terpènes par la chaleur, ou du mélange en quantités égales de deux limonènes actifs. Toutefois, pour l'obtenir à l'état de pureté, la meilleure méthode consiste à faire bouillir le dichlorhydrate de dipentène avec un poids égal d'acétate de sodium sec et deux parties d'acide acétique, pendant une demi-heure sous réfrigérant à reflux. On entraîne à la vapeur d'eau l'huile ainsi obtenue, on la fait bouillir avec de la potasse, on la distille encore une fois à la vapeur, puis on la purifie par distillation fractionnée.

Le dipentène pur bout à la température de 175 à 176° sous la pression normale de 760 millimètres. Sa densité est de 0,844 à 20°, et son indice de réfraction de 1,47194. Ces chiffres indiquent les rapports étroits qui existent entre le dipentène et le limonène ; ces rapports sont encore prouvés par ce fait que les dérivés du dipentène peuvent, sans exception, être préparés par le mélange de quantités égales des dérivés correspondants des deux limonènes.

Les dérivés les plus importants du dipentène sont les suivants. Le chlorhydrate de dipentène ($C^{10}H^{16}2HCl$) est formé par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le dipentène, le pinène ou le limonène. Il se présente sous forme de cristaux fondant à 50°, et bout à 118-120° sous une pression de 10 millimètres. Le tétrabromure $C^{10}H^{16}Br^4$ sert à identifier le terpène. On le prépare en faisant agir le brome sur le dipentène, à l'état pur il fond à 125-126° (les tétrabromures de limonène, qui fondent à 104°, fournissent ce corps quand ils sont mélangés par parties égales). Le nitrosochlorure est tout à fait analogue aux corps indiqués ci-dessus. Il existe sous deux modifications. En faisant agir sur ce corps une

solution de potasse alcoolique, on obtient le nitroso-dipentène inactif, qui est identique, sous tous les rapports à la carvoxime inactive, et qui fond à 93°.

Fenchène. — Ce terpène ne se trouve pas dans la nature, ou, s'il s'y trouve, ce n'est qu'en très faibles quantités. On le prépare en réduisant sa cétone, c'est-à-dire la fenchone $C^{10}H^{16}O$ et la transformant en alcool fenchylique $C^{10}H^{17}OH$; les éléments de l'eau peuvent être séparés de cet alcool au moyen du bisulfite de potassium à haute température ; on obtient ainsi le fenchène $C^{10}H^{16}$. C'est un hydrocarbure inactif dont la densité est de 0,864, et l'indice de réfraction de 1,4690. Il bout à 154-156°. Il se combine avec deux atomes de brome pour former un dibromure liquide. Le fenchène est un terpène stable, résistant à l'action de l'acide nitrique à froid beaucoup mieux que les autres terpènes.

Sylvestrène. — Cet hydrocarbure se trouve dans les essences de térébenthine de Suède et de Russie et dans différentes essences de pin. On le prépare, d'après Wallach [1] en diluant avec un égal volume d'éther la partie de la térébenthine de Suède qui bout entre 174 et 180°. On sature ce mélange de gaz acide chlorhydrique, et après avoir abandonné le tout au repos pendant deux jours, on distille l'éther et abandonne le résidu à la cristallisation. En le dissolvant dans l'éther chaud et le faisant cristalliser une seconde fois, on peut l'obtenir à l'état pur, il fond alors à 72°. On prépare l'hydrocarbure au moyen de son dichlorhydrate, en chauffant celui-ci avec de l'aniline, ou bien avec de l'acide acétique et de l'acétate de sodium.

Le sylvestrène a une odeur qui rappelle celle de la bergamote. Il bout à 176-177°, possède une densité de 0,848 à 20° et un indice de réfraction de 1,47573. Le sylvestrène naturel est dextrogyre $[\alpha]_D + 66°3$. Ce terpène donne une réaction caractéristique de la manière suivante : on fait

(1) *Ann. d. Chem.* CCXXXIX p. 24.

dissoudre une goutte de sylvestrène dans un peu d'anhydride acétique, et on y ajoute une goutte d'acide sulfurique concentré : il se produit une coloration bleue intense.

Ce terpène est très stable ; il se polymérise sous l'influence de la chaleur sans fournir aucun des terpènes isomères. Il forme un dichlorhydrate caractéristique, déjà mentionné, et un tétrabromure $C^{10}H^{16}Br^4$ fondant à 135°. Le nitrosochlorure fond à 106-107°. Les différents composés de sylvestrène qui ont été préparés sont dextrogyres tout comme l'hydrocarbure.

Phellandrène. — Ce terpène qui tire son nom du fenouil d'eau *(Phellandrium aquaticum)*, se trouve sous les deux formes dextrogyre et lévogyre dans plusieurs huiles essentielles. Le phellandrène droit est contenu dans l'essence de fenouil, tandis que la variété gauche se rencontre dans l'essence d'*Eucalyptus amygdalina* et dans un certain nombre d'autres essences. Le phellandrène bout à 171-172° ; il a une densité de 0,8558 à 10° et un pouvoir rotatoire d'environ 18°. C'est un terpène instable, subissant très facilement des modifications isomériques. Son dérivé le plus caractéristique est le nitrite $C^{10}H^{16}Az^2O^3$; on le prépare de la manière suivante : de la fraction d'une essence contenant du phellandrène on prélève 5 centimètres cubes qu'on fait dissoudre dans 10 centimètres cubes d'éther de pétrole et on agite le mélange ; ensuite on ajoute 5 grammes de nitrite de sodium dans 8 centimètres cubes d'eau ; enfin on additionne de 5 centimètres cubes d'acide acétique. Les cristaux produits sont lavés à l'eau et à l'alcool, et finalement dissous dans le chloroforme, d'où l'on précipite le nitrite de phellandrène par l'alcool. Le nitrite préparé au moyen du phellandrène droit est lévogyre et réciproquement [1]. Son pouvoir rotatoire est de 183°,5 ; ses cristaux fondent à 103°. Au point de vue de sa constitution chimique, il est hors de doute que le phellandrène ne soit très voisin du carvone.

[1] *Gazz. chim.* XVI, 225.

Terpinolène. — On n'a pas trouvé ce terpène dans la nature. On l'obtient par l'isomérisation d'autres terpènes par l'acide sulfurique, ou en chauffant du cinéol ou du terpinéol avec de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique. On n'en connaît que la variété inactive. Il bout à 183-185° et a une densité de 0,855. Il forme un dibromure bien défini, fondant à 69° et un tétrabromure fondant à 116°.

Terpinène. — Ce terpène a été découvert par Weber dans l'essence de cardamome [1]. On l'obtient, comme le terpinolène, par l'isomérisation de plusieurs autres terpènes au moyen de l'acide sulfurique. Il bout à 178-180° ; il a une densité de 0,847 à 20° et un indice de réfraction de 1,48458. Il est optiquement inactif. Il forme un nitrosite $C^{10}H^{16}Az^2O^3$ fondant à 155°. Les produits obtenus par l'action des corps halogènes sont liquides.

Menthène. — Point d'ébullition 167-168°. On le prépare en partant du menthol ou du chlorure de menthyle.

SESQUITERPÈNES

Les sesquiterpènes sont des polymères des terpènes ; leur formule est $C^{15}H^{24}$. Il en existe certainement un très grand nombre ; mais, vu la difficulté que présente la purification de ces hydrocarbures, il en est peu dont l'individualité ait été bien définie. Les sesquiterpènes les mieux définis semblent être les suivants : le cadinène, le caryophyllène, le cédrène, le clovène, l'humulène, le lédène, le patchoulène et un hydrocarbure qui existe dans l'huile essentielle de *Cannabis indica*, le cannibène.

Cadinène. — Ce sesquiterpène se rencontre dans les huiles essentielles de cade, de patchouli, de galbanum et autres. Pour l'obtenir à l'état pur, Wallach recommande le procédé suivant. On sature par l'acide chlorhydrique gazeux, la fraction de l'huile de cade qui bout entre 260 et 280°, on

(1) *Ann. d. Chem.* CCXXXVIII p. 107.

purifie le chlorhydrate de cadinène obtenu, on le chauffe avec de l'aniline et on régénère ainsi l'hydrocarbure. A l'état pur le cadinène bout à 274-275°; sa densité est de 0,918 à 20° et son indice de réfraction de 1,5065. Il est lévogyre $[\alpha]_D = -98°,6$. Il forme un dichlorhydrate fondant à 117-118° dont la formule est $C^{15}H^{24}2HCl$, et des composés correspondant avec les acides bromhydrique et iodhydrique. Tous ces composés sont lévogyres.

Caryophyllène. — Ce corps a été décrit tout d'abord comme étant un sesquiterpène bien défini par Wallach, qui l'a converti également en un alcool cristallisé, l'alcool caryophyllénique.

Le caryophyllène le plus pur, tiré de l'essence de girofle où il se trouve en grande quantité, a les caractères suivants : point d'ébullition 259°, poids spécifique 0,9085 à 15° ; indice de réfraction 1,5009. Il est optiquement inactif. Les composés de ce sesquiterpène avec les halogènes sont fluides, mais il existe également un nitrosochlorure solide $C^{15}H^{24}Az OCl$ qui fond à 162°. Le nitrosate $C^{15}H^{24}Az^2O^4$ cristallise en aiguilles à 128°. Pour préparer l'alcool cristallisé, on ajoute 21 grammes de caryophyllène brut (tiré de l'essence de girofle par distillation ou obtenu par absorption de l'eugénol au moyen d'une solution de potasse caustique) à un mélange composé de 1 kilogramme d'acide acétique, 20 grammes d'acide sulfurique concentré et 40 grammes d'eau. On chauffe ce mélange au bain-marie pendant plusieurs heures. Le produit de la réaction est ensuite distillé avec de la vapeur d'eau, l'alcool solide passe dans la dernière partie de l'opération. On le sépare par décantation des produits liquides avec lesquels il est mélangé, on l'essore et on le distille de nouveau. L'alcool $C^{15}H^{25}OH$ bout à 288°, et se sublime en aiguilles fondant à 95°. Il est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolvants organiques ordinaires. Il est optiquement inactif. Il est caractérisé par la formation

d'un phényluréthane $C^{15}H^{25}O.CO.AzH.C^6H^5$ fondant à 136°. Il forme aussi un acétate $C^{15}H^{25}O.COCH^3$.

Cédrène. — Le cédrène est un sesquiterpène caractéristique de l'huile essentielle de bois de cèdre. Toutefois, on n'est pas encore bien fixé sur ses propriétés, et il n'est pas certain qu'on l'ait obtenu à l'état pur. D'après Rousset [1], son pouvoir rotatoire est de — 47°,9, tandis que d'après d'autres chimistes il serait de — 160° ; sa densité est de 0,936. Suivant Chapoteaut, l'hydrocarbure de l'essence de bois de cèdre a la formule $C^{15}H^{22}$ et il est identique avec celui qu'on obtient par l'action de l'anhydride phosphorique sur le santalol, qui est un des éléments du bois de santal. Ce sesquiterpène demande a être étudié de plus près.

Clovène. — Cet hydrocarbure n'a pas été trouvé dans la nature. Quand on traite l'alcool caryophyllénique par des déshydratants, il sépare de l'eau et donne un hydrocarbure qui n'est pas identique avec le caryophyllène, et qu'on a appelé clovène. Son point d'ébullition, qui se rapproche de celui du caryophyllène, est de 262° et sa densité de 0,930 à 18°. Il se distingue encore de l'hydrocarbure dont il provient, en ce sens qu'il ne fournit pas d'alcool cristallisé quand on le traite de la manière que nous avons indiquée plus haut pour obtenir de l'alcool caryophyllénique au moyen de caryophyllène.

Humulène. — Cet hydrocarbure a été découvert dans l'huile essentielle de houblon par Chapman. C'est un liquide bouillant à 265° à la pression ordinaire ; sa densité est de 0,9001. Il forme des composés halogènes liquides et ne donne pas d'alcool cristallisé. Toutefois, le nitrosochlorure $C^{15}H^{24}AzOCl$ est cristallisé et fond à 164°. Le nitrosate $C^{15}H^{24}Az^2O^4$ fond à 162°.

Patchoulène. — Ce corps s'obtient également par la déshydratation de l'alcool correspondant, qui est le camphre du patchouli $C^{15}H^{26}O$. Il fond à 254°, possède une densité de

(1) *Bullet. Soc. Chim.*, 1897 p. 485.

0,939 à 23° et un indice de réfraction de 1,50094. Son odeur est analogue à celle du cèdre.

Cymol $C^{10}H^{14}$. — Il y a un certain nombre de corps isomères de cette formule qui sont soit du propylméthylbenzène, soit de l'isopropylméthylbenzène. Toutefois, celui qui est connu sous le nom de cymol et qui se rencontre par exemple, dans l'essence de cumin, est le para-méthylpropylbenzène, c'est-à-dire l'isomère dans lequel les groupes méthyle et propyle sont dans les positions 1 et 4 d'après la notation généralement adoptée pour les dérivés du benzène.

Le cymol est un liquide d'une odeur agréable, bouillant à 175-176°, d'une densité de 0,8595 à 15°. On l'obtient en distillant ensemble du camphre et du pentoxyde de phosphore ou en faisant bouillir de l'alcool cuminique avec de la poudre de zinc, ou encore en chauffant du para-bromotoluène avec du sodium et de l'iodure de propyle.

II. — Alcools

Groupe du géraniol et du citronnellol. — Ce groupe a été l'objet d'études approfondies de la part d'un certain nombre de chimistes, et quoique nous soyons fixé sur les fonctions chimiques des corps de ce groupe, il reste encore bien des points à élucider.

Les composés les plus importants de cette catégorie ont les mêmes formules brutes que les membres du groupe du camphre, mais ils en diffèrent complètement dans leurs formules de constitution. Ils appartiennent, en effet, à la série acyclique ou à chaîne ouverte.

Comme le géraniol et le citronnellol constituent les corps les plus importants du groupe des alcools, il nous a paru commode de les placer en rubrique de ce groupe.

A différents intervalles, divers savants ont annoncé la découverte et la séparation d'alcools aromatiques (c'est-à-

dire ayant une odeur agréable, et non pas appartenant à la série aromatique) existant dans certaines huiles essentielles, notamment dans celles de rose, de géranium, de néroli, de citronnelle, de linaloé, de bergamote, de lavande, de limette, de basilic, de petit-grain, de coriandre, de cananga; ils leur ont attribué la formule $C^{10}H^{18}O$. En général, les propriétés de ces alcools étaient très voisines, sans être identiques dans bien des cas. Des recherches approfondies, faites principalement par Tiemann et Semmler, semblent avoir prouvé que, dans presque tous les cas, ce sont des formes plus ou moins impures de deux individualités chimiques. Ces deux individualités sont le géraniol et le linalol, dont nous allons nous occuper plus loin.

Mais auparavant nous croyons utile de dire quelques mots d'un certain nombre d'alcools auxquels on a renoncé à attribuer une individualité chimique. Semmler et Tiemann ont affirmé que l'aurantiol existait à l'état d'acétate dans l'essence de petit-grain. D'après eux, sa densité était de 0,869 à 20°, il se combinait avec quatre atomes de brome; il était lévogyre et avait un indice de réfraction de 1,4582. Dans la suite, ces chimistes ont reconnu que ce corps n'était que du linalol plus ou moins mélangé d'impuretés.

Le *coriandrol*, signalé par Barbier a été extrait par lui de l'essence de coriandre. Il lui a trouvé les propriétés suivantes : Point d'ébullition 196-198° : densité 0,822 à 0°; indice de réfraction 1,464; pouvoir rotatoire + 15°,1. Barbier considérait ce corps comme étant du licarol dextrogyre. Ce corps avait été trouvé dans l'essence de *Licari Kanali* et ses propriétés étaient presque identiques à celles du coriandrol, sauf que son pouvoir rotatoire était de signe contraire. Par l'action de l'acide acétique, Barbier obtenait un acétate qui, par saponification, donnait un nouvel alcool, le licarhodol. En 1894, Bertram affirma que le licarhodol n'était autre chose que du géraniol, mais Stephan a montré ensuite (Journ. prakt. Chem. 1898, p. 111) qu'il contient aussi du

terpinéol optiquement actif. Bouchardat de son côté considérait le licarol comme étant identique au linalol.

Le *nérol* ($C^{10}H^{18}O$) tiré de l'essence de néroli a une densité de 0,8813 à 15°. Point d'ébullition 226-227° à 755 millimètres. Point de fusion du néryldiphényluréthane 52 à 53° (1).

Le *rhodinol* a été signalé par Eckart comme un des éléments essentiels des essences de rose turque et allemande. Markovnikoff de son côté a soutenu que le principal élément de l'essence de rose est le roséol $C^{10}H^{20}O$). De longues controverses surgirent alors au sujet de l'identité réelle de ce corps. En 1894, Bertram a soutenu que ce n'était en réalité que du géraniol, mais en 1896, Tiemann et Schmidt montrèrent que les alcools de l'essence de rose consistaient en un mélange de géraniol et de citronnellol $C^{10}H^{20}O$ et que ce dernier corps avait été évidemment pris pour du rhodinol et du roséol.

Les noms de géraniol et de citronnellol paraissent donc être ceux qui ont le plus de droit à être maintenus dans la littérature chimique. Cependant Poleck se plaint que le nom de géraniol ait été substitué à celui de rhodinol qui lui est antérieur; mais, il oublie que ce qui était appelé rhodinol était certainement un mélange. Erdmann ajoute encore à la complication de ce sujet en voulant à toute force que le géraniol du commerce soit un corps plus ou moins impur dont il appelle le principal élément $C^{10}H^{17}OH$, rhodinol, en prétendant que le géraniol (pur) et le rhodinol sont identiques, et que le premier de ces deux noms doit être rayé de la littérature chimique. Mais le nom de géraniol recueillit la majorité des suffrages et fut conservé.

Le dernier de ces corps de composition douteuse qu'il y ait lieu de mentionner est le *réuniol* trouvé par A. Hesse dans les essences de géranium de la Réunion, d'Algérie et d'Espagne. Ce corps avait été déjà signalé précédemment

(1) H. V. Soden et W. Treff., *Chem. Zeitung*, 1903 p. 897.

par Barbier comme constituant probablement une entité chimique définie, mais ce savant affirmait ne l'avoir pas obtenu à l'état pur. Erdmann et Huth soutiennent que c'est du rhodinol, c'est-à-dire du géraniol plus ou moins pur.

Le *géraniol* $C^{10}H^{18}O$ est donc le constituant alcoolique le plus important de ce groupe d'huiles essentielles. C'est un liquide huileux possédant une odeur agréable de géranium rosat, moins fine cependant que les essences où il se trouve. Il possède les propriétés suivantes : il bout à 226-227° à la pression de 760 millimètres et à 120° sous une pression de 16 millimètres ; sa densité est de 0,8829 à 15° et son indice de réfraction de 1,4773. Il est optiquement inactif. Son indice de réfraction (théorie de Brühl), et la facilité avec laquelle il se combine à quatre atomes de brome montrent qu'il contient deux liaisons éthyléniques ; ce ne peut donc être qu'un composé à chaîne fermée. En l'oxydant avec précaution par l'acide chromique on obtient son aldéhyde, le citral, et en le chauffant dans un autoclave avec de l'eau à 200° on le convertit partiellement en son isomère, le linalol inactif. Par l'action de l'anhydride acétique il donne un acétate, qui se rencontre également dans la nature. C'est une huile odorante, d'une densité de 0,9174, bouillant à 128-129° sous une pression de 16 millimètres ; on la trouve entièrement formée dans plusieurs huiles essentielles.

Pour obtenir le géraniol à l'état de pureté absolu, Tiemann et Kruger recommandent de dissoudre du sodium dans l'alcool, et de traiter l'alcoolat de sodium par l'éther et l'anhydride phtalique : le phtalate de géraniol et de sodium produit est décomposé par la potasse alcoolique, et le géraniol est précipité par l'eau à l'état de pureté.

Pour doser le géraniol dans les huiles essentielles, Jacobsen recommande le procédé suivant, pourvu que l'essence contienne plus de 25 °/₀ de géraniol. L'essence bien déshydratée est mélangée intimement avec un poids égal de chlorure de calcium sec, et le mélange est placé dans un

dessiccateur à la température de — 4° pendant 12-16 heures. La masse est ensuite malaxée avec du benzène, de l'éther ou de l'éther de pétrole sec, et la portion liquide enlevée par filtration à la trompe à air. On traite par l'eau le composé formé par le chlorure de calcium et le géraniol, on sépare l'huile, on la lave et la distille : le géraniol distille à 228-230°.

Une autre méthode d'identification due à Erdmann consiste à chauffer au bain-marie l'alcool avec du chlorure diphénylcarbamine et de la pyridine. Les produits non modifiés de la diphénylamine sont entrainés à la vapeur d'eau ; on fait ensuite cristalliser le résidu dans l'alcool. La diphényluréthane de géraniol pur ainsi formé cristallise en aiguilles incolores qui fondent à 83°. Erdmann a décrit un pseudo-sel d'éther qui forme des cristaux fondant à 49°. On l'obtient en chauffant l'alcool avec de l'acide opianique : les deux corps se combinent pour former ce composé cristallisé. La constitution du géraniol répond à la formule suivante :

$$(CH^3)^2 - C = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2OH.$$

Le *lemonol* de Barbier et Bouvault est identique avec le géraniol. En résumé le réuniol est identique avec le citronnellol, le rhodinol, (Barbier et Bouvault) avec le citronnellol, (Erdmann et Huth) avec le géraniol. Le rhodinol (Eckart), le rhodinol et le réuniol du commerce sont des mélanges de géraniol et de citronnellol. Quant au roséol (Markownikow et Reformatzky), il n'est pas encore prouvé qu'il constitue un corps pur.

Le *linalol* est un isomère du géraniol : mais, comme il est connu sous deux formes actives de signe contraire, aussi bien que sous la forme inactive, il ne constitue pas un stéréo-isomère de ce corps. Le linalol a été découvert d'abord dans l'huile essentielle de linaloé, dont il est le principal élément. C'est un liquide huileux d'odeur agréable

de muguet, qui se trouve soit à l'état libre, soit sous forme d'acétate dans différentes essences, notamment dans celles de linaloé, de lavande et de bergamote. Il bout à 194-198° sous la pression normale, et à 86-87° sous une pression de 14 millimètres. Sa densité est de 0,8679 à 20° et son indice de réfraction de 1,4671. On ne connait pas son pouvoir rotatoire exact qui est d'environ ± 20°. Il donne par oxydation entre autres produits, du géraniol. Bouchardat affirme que si l'on traite le linalol par l'anhydride acétique à basse température, il forme un acétate qui régénère le linalol par hydratation, mais qu'à une température élevée il forme un nouvel alcool. Mais on a reconnu depuis que ce produit est un mélange de géraniol et de terpinéol.

L'acétate de linalyle $C^{10}H^{17}O - COCH^3$ est un élément important de l'essence de bergamote; il se rencontre aussi dans beaucoup d'autres essences. C'est un liquide odorant d'une densité de 0,912, bouillant à 105-108° à la pression de 11 millimètres. On le prépare en faisant agir l'anhydride acétique sur le linalol.

Ce dernier a la formule suivante :

$$(CH^3)^2 - C = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH = CH^2$$

Le *citronnellol* $C^{10}H^{20}O$ est un alcool qui a d'étroites affinités avec le géraniol. Dodge est le premier qui l'ait obtenu, en réduisant l'aldéhyde correspondante, le citronnellal $C^{10}H^{18}O$, au moyen d'amalgame de sodium et d'acide acétique. Plus tard, Tiemann et Schmidt ont montré que les alcools contenus dans l'essence de rose sont du géraniol et du citronnellol. L'essence de géranium d'Espagne contient également du citronnellol sous les deux formes dextrogyre et lévogyre. C'est une huile odorante, bouillant à 108-109° sous la pression de 10 millimètres, ayant une densité de

0,8565 à 17°,5, et un indice de réfraction de 1,45789 (*l*) et 1,45659 (*d*). Son pouvoir rotatoire est d'environ 4°. Le citronnellol obtenu par la réduction de l'aldéhyde est dextrogyre ; celui extrait de l'essence de rose est lévogyre. La plupart des essences de géranium renferment les deux modifications. Le citronnellol forme un acétate liquide huileux, d'odeur caractéristique, ayant une densité de 0,8928 à 17°,5, bouillant à 120° sous une pression de 15 millimètres et ayant un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = 2°,4$.

Semmler a préparé et décrit un certain nombre de dérivés caractéristiques du citronnellol. L'oxime $C^{10}H^{18}AzOH$ bout à 135-136° sous une pression de 14 millimètres et a une densité de 0,9055 à 20°. L'acide citronnellique $C^{10}H^{18}O^2$, obtenu par l'action de l'oxyde d'argent et de l'ammoniaque sur l'aldéhyde, bout à 143° sous une pression de 10 millimètres, et à 257° sous la pression de 760 millimètres. Sa densité est de 0,9308 à 20°. Les deux modifications du citronnellol constituent des stéréoisomères, car toutes deux donnent naissance à de l'acide β méthyladipique quand on les oxyde ; toutefois cet acide est dextrogyre ou lévogyre suivant le sens du pouvoir rotatoire du citronnellol dont il est tiré.

Quoique appartenant à la série des composés à chaîne fermée, plusieurs membres du groupe de la *menthone* ont d'étroites relations avec les corps que nous venons de décrire.

Tiemann a obtenu un alcool à chaîne fermée, l'isopulégol $C^{10}H^{18}O$, en chauffant le citronnellol avec de l'anhydride acétique dans un autoclave. Oxydé par l'acide chromique, l'isopulégol donne de l'isopulégone $C^{10}H^{16}O$, qui est la cétone correspondante, à chaîne fermée, isomère de la pulégone naturelle (l'élément principal de l'essence de pouliot).

L'hydrate de baryum convertit entièrement l'isopulégone en pulégone ordinaire.

Wallach a réussi à produire la transformation inverse ; il a préparé en partant de la menthone (cétone correspon-

dant au menthol et ayant des rapports étroits avec la pulégone), un composé à chaîne ouverte qu'il appelle mentho-citronnellol. La menthone $C^{10}H^{18}O$ est convertie en son oxime $C^{10}H^{18}AzOH$, qui, chauffée avec de l'anhydride phosphorique, donne le nitrile correspondant $C^9H^{17}.CAz$. Par réduction, ce nitrile fournit de la menthonylamine $C^9H^{17} — CH^2 — AzH^2$, et ce dernier corps, par l'action de l'acide nitreux, produit du mentho-citronnellol, d'après l'équation

$$C^9H^{17} - CH^2 - AzH^2 + AzO - OH = C^9H^{17} - CH^2OH + Az^2 + H^2O.$$

Menthonylamine — Mentho-citronnellol.

Wallach assigne à ce corps la même constitution que celle attribuée au citronnellol par Tiemann et Schmidt, savoir :

$$C(CH^3)^2 = CH - CH^2 - CH^2 - CH - (CH^3) - CH^2 - CH^2 - OH.$$

Par oxydation ce corps donne du mentho-citronnellal $C^9H^{17} — COH$, qui toutefois, n'est pas identique au citronnellal ordinaire. Les relations qui existent entre le groupe du citronnellal ordinaire et ces nouveaux corps ne sont pas encore nettement définies.

Vu la fréquente coexistence du citronnellal et du citral d'une part, du citronnellol et du géraniol d'autre part, dans les huiles essentielles il est souvent important de pouvoir séparer ces corps. Pour le premier cas Dœbner donne la méthode suivante : On ajoute à l'essence de l'acide pyruvique et de la β-naphthylamine, les aldéhydes se combinent alors avec l'acide β — naphto-cinchoninique. Le dérivé du citral, moins soluble que l'autre, s'en sépare alors par cristallisation. Le dérivé du citronnellal fond à 225°, tandis que le dérivé correspondant du mentho-citronnellal fond à 214°, ce qui prouve qu'ils ne sont pas identiques.

Flatau et Labbé ont fait connaître une autre méthode de séparation du citral et du citronnellal ; elle est basée sur ce fait que la solution aqueuse du composé de bisulfite de sodium et de citral ne donne pas de précipité par les sels de baryte, tandis que le composé de bisulfite de baryum avec

le citronnellal, étant insoluble, se précipite complètement. La séparation de ces deux aldéhydes se fait de la manière suivante : On les combine d'abord avec le bisulfite de sodium ; on fait dissoudre dans l'eau ; le citronnellal donne naissance à un composé insoluble que l'on précipite avec du chlorure de baryum et que l'on recueille sur un filtre. Dans le liquide filtré on met le citral en liberté par une addition de potasse et on l'extrait par l'éther. On agite avec de la potasse alcoolique la combinaison de sulfite de baryum et de citronnellal, en évitant que le mélange ne s'échauffe, et l'on sépare par filtration le citronnellal des sulfites de baryum et de potassium. Pour enlever l'excès d'alcali, on sature le liquide filtré de gaz acide carbonique, on filtre de nouveau, on sépare le citronnellal dissous par une addition d'eau et on le reprend par l'éther. Au moyen de cette méthode, Labbé a réussi à extraire de l'essence de lemongrass 70 0/0 de citral et 6 0/0 de citronnellal. C'est également par ce moyen qu'on a pu établir que l'essence de citronnelle contient 25 0/0 de citronnellal et de 2 à 5 0/0 de citral.

Pour séparer le citronnellol et le géraniol Tiemann et Schmidt chauffent le liquide à 200° pendant environ 2 heures avec un poids égal d'anhydride phtalique.

Le géraniol est ainsi converti en un hydrocarbure, tandis que le citronnellol est transformé en un phtalate acide ; ce phtalate est agité avec une liqueur potassique faible, débarrassé des hydrocarbures par des lavages à l'éther, précipité par un acide dilué et saponifié par la potasse alcoolique. Le citronnellol est ainsi mis en liberté.

Les mêmes chimistes ont réussi à isoler le citronnellol lorsqu'il ne se trouve qu'en faible quantité dans le géraniol, au moyen d'une méthode qui est basée sur la transformation du citronnellol en son phosphate. Cette méthode consiste essentiellement à faire agir le trichlorure de phosphore sur le mélange de géraniol et de citronnellol, en employant l'éther comme dissolvant. On fait dissoudre 100 parties

des deux alcools dans 100 parties d'éther absolu, on refroidit le mélange à — 10°, et on le verse graduellement dans une solution de 60 parties de trichlorure de phosphore dans 100 parties d'éther, refroidie également à — 10°. La température ne doit pas s'élever au-dessus de 0° avant que le mélange ne soit complet. On abandonne alors ce mélange au repos pendant quatre à cinq jours à la température ordinaire. La solution éthérée est ensuite mélangée de glace réduite en fragments, et lavée à l'eau glacée. Après un second lavage à l'eau glacée, on la traite par une solution de soude qui enlève l'acide citronnellylphosphorique qui s'est formé et laisse le chlorure de géranyle dissous dans l'éther. La solution aqueuse du sel de sodium de l'acide citronnellylphosphorique est traitée par l'éther, puis saponifiée par la potasse concentrée, et le citronnellol est entraîné à la vapeur d'eau. La constitution du citronnellol répond à la formule suivante :

$$(CH^3)^2 = CH — CH^2 — CH^2 — CH (CH^3) — CH^2 — CH^2OH.$$

Groupe du camphre. — Sous cette rubrique on peut classer un certain nombre de composés oxygénés dont la constitution se rapproche beaucoup de celle des terpènes. Les plus importants de ces composés peuvent être groupés deux à deux, un alcool avec la cétone correspondante. Voici les plus importants et les mieux connus de ces corps :

Alcools		Cétones	
Bornéol	$C^{10}H^{17}OH$	**Camphre**	$C^{10}H^{16}O$
Isobornéol	$C^{10}H^{17}OH$	—	
Alcool fenchylique . .	$C^{10}H^{17}OH$	Fenchone	$C^{10}H^{16}O$
Thuyol	$C^{10}H^{17}OH$	Thuyone	$C^{10}H^{16}O$
Terpinéol	$C^{10}H^{17}OH$	—	
Pulégol	$C^{10}H^{17}OH$	Pulégone	$C^{10}H^{16}O$
Menthol	$C^{10}H^{19}OH$	Menthone	$C^{10}H^{18}O$

Bornéol $C^{10}H^{18}O$. Ce composé se trouve dans la nature sous les deux modifications actives : sous la forme de bornéol dextrogyre dans le bois de *Dryabalanops camphora* (camphre de Bornéo) et sous celle de bornéol lévogyre dans le *Blumea balsamifera* (camphre de Ngaï).

On le trouve aussi sous une forme inactive. Il se présente sous l'aspect d'une masse cristalline ou, quand on l'a fait cristalliser dans l'éther de pétrole, sous forme de belles tablettes qui, à l'état de pureté, fondent à 203°. Son point d'ébullition n'est guère plus élevé : il est de 212°.

On prépare le bornéol artificiellement en réduisant sa cétone (le camphre) par du sodium. On fait dissoudre 50 grammes de camphre pur dans 500 centimètres cubes d'alcool presque absolu, et on ajoute à la solution 50 grammes de tannin. Lorsque la réaction est terminée, on verse le tout dans un grand volume d'eau, on recueille le bornéol produit, on le lave, l'essore et le soumet à une nouvelle cristallisation dans l'éther de pétrole. Toutefois, ce mode de préparation donne un mélange de bornéol et d'isobornéol. La meilleure manière de préparer le bornéol à l'état de pureté est de saponifier son acétate. L'oxydation produit la réaction inverse et il se forme du camphre. Avec les acides organiques le bornéol forme une série d'éthers parmi lesquels nous signalerons l'acétate de bornyle qui se rencontre fréquemment dans la nature. Ce corps fond à 29° et a une densité de 0,991 à 15°. Il est optiquement inactif. Comme beaucoup d'alcools, il forme un phényluréthane cristallisé. Ce dernier corps peut se préparer par l'action du cyanate de phényle sur le bornéol ; il fond à 138°. Le chlorure de bornyle, préparé par l'action du pentachlorure de phosphore sur le bornéol fond à 157°.

Le bornéol forme des composés cristallisés avec le chloral et le bromal, le premier de ces composés fond à 55° et le second à 98°.

Les remarques faites sur la constitution probable du

camphre s'appliquent au bornéol, car il faut se rappeler que ces deux corps ont entre eux les mêmes relations que celles qui existent entre un alcool et une cétone.

Isobornéol. — Cet alcool est isomère avec le bornéol, avec lequel il a une grande ressemblance. De l'avis de Jünger, ces corps sont des isomères géométriques, de structure chimique d'ailleurs identique.

On obtient l'isobornéol en même temps que du bornéol en réduisant le camphre par le sodium, et aussi en hydratant le terpène correspondant, c'est-à-dire le camphène, au moyen de l'acide acétique et de l'acide sulfurique [1]. Quand on chauffe l'isobornéol avec du chlorure de zinc, il fournit du camphène, tandis que le bornéol, traité de même, reste inaltéré. Ce fait tendrait à faire penser que la théorie de l'isomérie de ces deux corps mise en avant par Junger n'est pas exacte. Les composés de l'isobornéol sont analogues à ceux du bornéol. Le tableau suivant, dont les éléments sont empruntés à l'ouvrage de Heusler (*Die Terpene*) permet de comparer quelques-unes de ces propriétés.

	Bornéol	Isobornéol
Point de fusion	203°	212°
Point d'ébullition	212	Non déterminée
Pouvoir rotatoire (approximatif) .	35	4°
Phénycluréthane	Fond à 138°	Fond à 138°
Dérivé formé avec le chloral. . .	» 55	Liquide
Ether acétique	» 29	Liquide
Action du chlorure de zinc . . .	Nulle	Donne du camphène

Fénol $C^{10}H^{18}O$. — Cet alcool est isomère avec le bornéol et possède avec lui de grandes analogies. Wallach l'a d'abord préparé en réduisant par le sodium la cétone correspondante, c'est-à-dire la fénone ou fenchone qui constitue un élément

(1) *Annalen*, 1893, p. 324.

de plusieurs huiles essentielles. Plus tard, il l'obtint en assez grande quantité comme produit secondaire dans la préparation de l'acide fénone-carboxylique en faisant passer un courant de CO^2 à travers une solution éthérée de fénol en présence du sodium. Le fénol, quand il est tout à fait pur, fond à 45°. Il bout à 200° environ et a une densité de 0,933 à 50°. Il est connu sous les deux formes actives : celle qui est tirée de la fénone dextrogyre est lévogyre, tandis que la fénone lévogyre fournit le fénol dextrogyre. Son pouvoir rotatoire est de ± 10°,6. L'alcool fenchylique inactif fond à 35°, et résulte du mélange des deux isomères. Les agents de déshydratation, tels que le bisulfite de potassium, donnent lieu à la formation du terpène, c'est-à-dire du fenchène. Par l'action du pentachlorure de phosphore on obtient un chlorure liquide, qui fond à 85° sous une pression de 16 millimètres et possède une densité de 0,983.

Thuyol $C^{10}H^{18}O$. — Ce corps ne paraît pas exister dans la nature. Il résulte de la réduction de sa cétone, la thuyone, au moyen du sodium. Il est identique au corps tout d'abord décrit par Semmler sous le nom d'alcool tanacétylique. A l'état de pureté c'est un liquide bouillant à 92° sous la pression de 13 millimètres et ayant une densité de 0,927. Il fournit un chlorure sous l'action du pentachlorure de phosphore : ce chlorure, traité par l'aniline donne HCl avec formation du terpène correspondant, c'est-à-dire du thuyène.

Pulégol $C^{10}H^{18}O$. — Alcool correspondant à la cétone appelée pulégone, d'où on peut le tirer par réduction au moyen du sodium. C'est un liquide visqueux, possédant l'odeur du terpinéol, bouillant à 215° et ayant une densité de 0,912. L'isopulégol est l'alcool correspondant à l'isopulégone. Ce corps bout à 91° sous une pression de 12 millimètres et a une densité de 0,9154 à 17°,5. Toutefois, ce sont les cétones elles-mêmes qui présentent le plus d'intérêt.

Menthol $C^{10}H^{20}O$. — C'est un alcool cristallisé qui se trouve en grande quantité dans l'huile essentielle de menthe

poivrée, d'où l'on peut le séparer par cristallisation. On peut aussi l'obtenir par la réduction de sa cétone, la menthone, et par celle de la pulégone, qui donne en même temps d'autres corps. Le menthol se présente sous forme de beaux cristaux blancs, fondant à 42°, bouillant à 212° et ayant une densité de 0,890 à 15°. Quand il provient de l'essence de menthe poivrée, il est lévogyre ; son pouvoir rotatoire est d'environ — 59°. Une oxydation conduite avec soin le convertit en menthone, qui est la cétone correspondante. Le menthol possède toutes les propriétés ordinaires d'un alcool et forme avec les acides organiques des éthers bien définis. Parmi ceux-ci c'est l'acétate de menthyle $C^{10}H^{19}O—CO—CH^3$ qui se rencontre le plus souvent dans la nature. C'est un liquide d'une odeur pénétrante, bouillant à 224°. Les rapports du menthol avec la menthone sont les mêmes que ceux du bornéol avec le camphre, et il y a une analogie étroite entre beaucoup de leurs dérivés.

Terpinéol $C^{10}H^{18}O$. — Cet alcool qui joue un rôle très important dans la préparation des parfums artificiels a exercé longtemps la sagacité des chimistes. Wallach l'a préparé en faisant agir l'acide phosphorique dilué sur l'hydrate de terpine; il le considérait comme un alcool monoatomique liquide, bouillant à 215-218°. Bouchardat et Tardy l'ont préparé par l'action de l'acide sulfurique très dilué sur l'hydrate de terpine ; ils ont trouvé qu'il se solidifiait par le refroidissement, qu'il fondait ensuite à 30-32° et restait dans un état de surfusion. Un examen plus attentif a montré à Wallach et à Baeyer que le véritable point de fusion est 35°.

L'étude de ces deux corps et de leurs produits d'oxydation a montré que ce sont des isomères géométriques. L'un et l'autre sont vendus sous le nom de terpinéol. Ils possèdent une odeur qui rappelle l'aubépine, la jacinthe et le lilas et sont beaucoup employés pour la préparation de ces parfums. Tous deux sont inactifs. Semmler a récemment préparé des

terpinéols actifs en remplaçant dans les deux monochlorhydrates de limonène le chlore par le groupe oxhydryle. Le terpinéol ainsi obtenu a un pouvoir rotatoire de même sens que le limonène d'où il est tiré. Baeyer a, en outre, effectué la synthèse d'un terpinéol isomère fondant à 69-70°.

Parmi les trois modifications actuellement connues, l'une fond à 35°, bout à 218° sous une pression de 750 millimètres, a une densité de 0,90507 à 20° et possède une odeur caractéristique rappelant un peu le lilas ; la seconde fond à 69-70°, bout à 110-120° sous 17 millimètres et possède une odeur très agréable de lilas ; la troisième fond à 32°, bout à 209-210° sous une pression de 752 millimètres, possède une densité de 0,923 à 15° et une odeur analogue à celle du terpinéol qui fond à 35°.

On trouve le terpinéol à l'état libre dans l'essence d'*Erigeron canadense*, et sous forme d'acétate dans les essences de cajeput et de cardamome.

Alcools aromatiques. — On trouve de petites quantités d'alcools aromatiques dans quelques huiles essentielles. Les deux suivants sont les plus connus ; ils se rencontrent principalement dans certains baumes.

L'alcool benzylique $C^6H^5 — CH^2 — OH$ est l'alcool le plus simple de la série du benzène. C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, qui se rencontre sous forme d'éthers principalement dans les baumes du Pérou et de Tolu et dans le styrax. On le prépare aussi artificiellement par plusieurs procédés, notamment par réduction de l'aldéhyde benzylique. Il bout à 206° ; sa densité est de 1,035 à 10°. Il est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'éther. Les plus importants de ses éthers sont le benzoate de benzyle qui fond à 21° et le cinnamate de benzyle qui qui fond à 39°. Ces deux corps sont aromatiques. L'oxydation de l'alcool benzylique donne naissance à l'aldéhyde benzylique et à l'acide benzoïque.

Alcool cinnamique ou styrylique $C^6H^5(CH{=}CH — CH^2 —$

OH, connu aussi sous le nom de styrol, existe à l'état de styracine ou de cinnamate de cinnamyle $C^8H^7 - CO^2 - C^9H^9$ dans le styrax. Le styrax fond à 44° ; quand on le fait bouillir avec des alcalis, il fournit de l'alcool libre et un cinnamate alcalin. Le styrol est un solide cristallisé, fondant à 33° et bouillant à 250°. Il possède une odeur semblable à celle de la jacinthe.

Alcool méthylique $CH^3 - OH$. — Liquide bouillant à 66°, densité 0,796 à 20° ; soluble dans l'eau en toutes proportions. Il existe des traces de cet alcool libre dans l'essence de girofle qui le contient en grande quantité sous forme d'éthers (Voir acide salicylique).

Alcool éthylique $C^2H^5 - OH$. — Liquide bouillant à 78° d'une densité de 0,8062 à 0°, soluble dans l'eau en toutes proportions. Plusieurs huiles essentielles en contiennent à l'état d'éthers et de petites quantités à l'état libre.

Alcool propylique $CH^3 - CH^2 - CH^2OH$. — Liquide bouillant à 97°, d'une densité de 0,8044 à 20°.

Alcool isopropylique $(CH^3)^2$ $CH - OH$. — Isomère de l'alcool propylique, bouillant à 83°, d'une densité de 0,7887 à 20°.

Alcool butylique $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$. — Liquide bouillant à 117°, d'une densité de 0,8099 à 20°.

Alcool isobutylique $(CH^3)^2 - CH - CH^2OH$. — Liquide bouillant à 108° et ayant une densité de 0,8020 à 20°.

Alcool isoamylique (Isobutylcarbinol) $(CH^3)^2 CH - CH^2 -$ $- CH^2OH$. — Liquide bouillant à 131° d'une densité de 0,8104 à 20°.

Alcool hexylique $C^6H^{13} - OH$. — Liquide bouillant à 157° d'une densité de 0,819 à 23°.

Alcool octylique $C^8H^{17}OH$. — Liquide bouillant à 191°, d'une densité de 0,830 à 16°.

III. — Acides

Les principaux acides aromatiques que l'on rencontre

dans les huiles essentielles sont les acides benzoïque, salicylique et cinnamique. Ils existent ordinairement à l'état d'éthers composés à radicaux alcooliques dont nous avons déjà parlé. Parfois, cependant, on les trouve à l'état libre.

L'acide benzoïque C^6H^5 COOH se rencontre en grandes quantités à l'état libre dans différentes résines et sous forme de benzoate de benzyle $C^6H^5CH^2 — CO^2 — C^6H^5$, dans différentes huiles essentielles. Il se forme aussi par oxydation de l'alcool benzylique et de l'aldéhyde benzoïque. On le prépare synthétiquement par plusieurs procédés. Il se présente sous forme de lamelles blanches, brillantes, qui fondent à 120°. Il se sublime facilement, soit seul, soit en présence de vapeur d'eau. Il n'est que peu soluble dans l'eau.

Ses éthers les plus importants sont le benzoate de méthyle $CH^3 — CO^2 — C^6H^5$, liquide bouillant à 199°; le benzoate d'éthyle $C^2H^5 — CO^2 — C^6H^5$ bouillant à 213° et le benzoate de benzyle $C^7H^7 — CO^2 — C^6H^5$ qui fond à 21°.

L'acide salicylique C^6H^4 (OH) (COOH) se trouve dans la nature principalement à l'état de salicylate de méthyle, corps qui forme la presque totalité des essences de wintergreen et de bouleau. L'acide salicylique lui-même est de l'acide ortho-oxybenzoïque ; à l'état pur il forme des cristaux prismatiques fondant à 155°. Il est légèrement soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans la plupart des dissolvants organiques. On peut obtenir cet acide à l'état pur en faisant bouillir l'essence naturelle dans laquelle il se rencontre, avec une solution alcoolique de potasse et en décomposant le sel de potasse par l'acide chlorhydrique.

On le prépare artificiellement soit par la méthode de Kolbe, soit par cette méthode modifiée, qui consiste à chauffer le phénol sodé dans un courant de gaz acide carbonique à 180-220° ; on obtient ainsi du salicylate basique de sodium

$$2\,C^6H^5ONa + CO^2 = C^6H^4\,(ONa)\,(CO^2Na) + C^6H^5HO.$$

L'acide salicylique, dégagé de ce sel au moyen d'acides, contient ordinairement un peu d'acide paraoxybenzoïque, et malgré le perfectionnement des procédés actuels de préparation on donne toujours la préférence à l'acide naturel qui est d'un prix plus élevé.

L'éther le plus important de cet acide est le salicylate de méthyle, que nous décrirons plus loin. Ce corps, CH^3 — — CO^2 (OH) C^6H^4, est un liquide d'une odeur forte, bouillant à environ 226° et ayant une densité d'environ 1,2 à 15°. Les essences de wintergreen et de bouleau sont composées presque entièrement de ce corps ; de sorte que le salicylate de méthyle qu'on obtient en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans une solution d'acide salicylique dans l'alcool méthylique se vend maintenant en grandes quantités sous le nom d'essence artificielle de wintergreen.

L'acide cinnamique $C^6H^5 - CH = CH - CO^2H$ existe à l'état libre dans plusieurs résines, et dans quelques huiles essentielles. On le produit synthétiquement à l'aide d'un grand nombre de réactions ; il a surtout une grande importance à cause du rôle qu'il joue dans la synthèse de l'indigo. Une bonne méthode de préparation consiste à faire bouillir 3 parties d'aldéhyde benzoïque avec 3 parties d'acétate de sodium et 10 parties d'anhydride acétique. On ajoute de l'eau, on fait dissoudre l'acide dans la potasse, on le précipite par l'acide chlorhydrique et on le fait recristalliser. L'acide cinnamique pur cristallise en belles aiguilles qui fondent à 133°. La styracine, éther cinnamique de l'alcool cinnamique, a déjà été mentionnée plus haut.

Acide acétique CH^3COOH. — Acide correspondant à l'alcool éthylique, au moyen duquel on peut le préparer par oxydation. Il se trouve en grandes quantités sous forme d'éthers, tels que l'acétate de géranyle, l'acétate de bornyle, l'acétate de menthyle, etc., dans un grand nombre d'essences. C'est un solide cristallisé, fondant à 16°,7 quand il est absolument pur ; il bout à 118°, sa densité est de 1,0514 à 20°.

Acide propionique $C^2H^5 - COOH$. — Liquide bouillant à 140°, d'une densité de 0,992.

Acide butyrique $CH^3 - CH^2 - CH^2 - COOH$. — Liquide bouillant à 163°, d'une densité de 0,9587 à 20°. Il se trouve surtout à l'état d'éthers hexylique et octylique.

Acide isobutyrique $(CH^3)^2 CH - COOH$. — Liquide bouillant à 155°, d'une densité de 0,949 à 20° ; on le trouve aussi bien à l'état libre qu'à l'état d'éthers.

Acide valérique $C^5H^{10}O^2$. — L'acide valérique normal ne paraît se trouver dans aucune huile essentielle. On rencontre dans la nature l'acide isovalérique $(CH^3)^2 CH - CH^2 COOH$; c'est un liquide bouillant à 174°, d'une densité de 0,947. Un autre isomère, qui se trouve également dans les huiles essentielles, est l'acide méthyléthylacétique $(C^2H^5) (CH^3) - CH - COOH$. C'est un liquide optiquement inactif, bouillant à 175°, d'un poids spécifique de 0,941 à 21°.

Acide caproïque $C^5H^{11}COOH$. — Liquide bouillant à 205°, se solidifiant à —2° ; densité 0,928 à 20°. (Les acides décrits ci-dessus, appartenant à la série acétique, sont monobasiques).

Acide tiglique et angélique $C^5H^8O^2$. — Ces deux acides sont des isomères géométriques. Ce sont des acides non saturés, appartenant à la série acrylique. L'acide tiglique forme des cristaux fondant à 64°,5 ; l'acide angélique fond à 45°. Les formules de constitution de ces corps sont les suivantes :

$$\begin{array}{c} CH^3 - CH \\ \quad \| \\ CH^3 - C - COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 - CH \\ \quad \| \\ COOH - C - CH^3 \end{array}$$

Acide angélique — Acide tiglique

Ces deux acides se rencontrent en majeure partie sous forme d'éthers dans l'essence de camomille romaine.

Acide cyanhydrique HCAz. — Cet acide, très toxique, se trouve dans l'essence d'amandes amères et dans d'autres

essences de la même famille : on les en débarrasse souvent en vue de leurs emplois. A l'état pur, l'acide cyanhydrique ou prussique est un liquide mobile, d'une densité de 0,697 à 18° et bouillant à 26°,5.

IV. — ETHERS

Cinéol $C^{10}H^{18}O$. — Ce corps, qui est quelque peu isolé au point de vue de ses fonctions chimiques, peut à la rigueur trouver sa place ici. Il a été décrit sous plusieurs noms dont le plus connu est celui de cinéol, qui est généralement adopté. Il a été aussi appelé cajeputol (parce qu'on le trouve dans l'essence de cajeput), et eucalyptol (parce qu'on le trouve dans l'essence d'eucalyptus). On le rencontre dans la nature en grande quantité, dans les essences susindiquées et dans beaucoup d'autres, notamment dans les essences de semen-contra, de lavande (anglaise) et d'aspic. On l'obtient artificiellement en traitant l'hydrate de terpine par les acides minéraux.

Wallach et Brass qui, les premiers l'ont étudié, donnent le procédé suivant pour sa préparation. On fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique sec dans de l'essence de semen-contra, rectifiée. Le magma cristallin de chlorhydrate de cinéol ainsi produit est pressé à basse température pour enlever autant que possible le liquide adhérent, puis les cristaux sont traités par l'eau et distillés avec de la vapeur d'eau. Le cinéol est soumis une seconde fois à ce traitement ; on l'obtient alors à l'état pur. En cet état, le cinéol est un liquide optiquement inactif, se solidifiant aux basses températures et fondant à 1° ; il a une odeur camphrée caractéristique. Il bout à 176°, sa densité est de 0,9267 à 20°, et son indice de réfraction de 1,45590. Scammel a proposé de le séparer au moyen de l'acide phosphorique, avec lequel il forme un composé cristallin défini. Ce corps répond à la formule $C^{10}H^{18}OH^3PhO^4$. L'emploi de l'acide phosphorique sert de base à la méthode de recherche du cinéol

dans les huiles essentielles, d'après la Pharmacopée anglaise de 1898.

Le cinéol forme un certain nombre de dérivés cristallisés, parmi lesquels il convient de citer le bromhydrate $C^{10}H^{18}O$ HBr, fondant à 56°, et le composé obtenu au moyen de l'iodol $C^{10}H^{18}OC^4I^4AzH$, qui forme des cristaux vert-jaunâtre fondant à 112° et qui peut être transformé en ses composants au moyen d'une solution alcaline diluée. Ces propriétés servent à isoler le cinéol.

V. — Aldéhydes

Citral (*géranial*) $C^{10}H^{16}O$.— Ce corps, qui est l'aldéhyde du géraniol, se trouve en quantités considérables dans beaucoup d'essences de la famille des *Citrus*, dont il constitue le principal élément odorant. Les essences de citron, d'orange, celles d'*Eucalyptus maculata* (var. *citriodora*) et de lemongrass contiennent toutes du citral, les deux dernières en proportions considérables. Nous donnerons plus loin les méthodes employées pour obtenir ce corps à l'état pur.

Le citral pur bout à 228-229° sous la pression de 760 millimètres, et à 110° sous la pression de 12 milimètres. C'est un liquide huileux, d'une densité de 0,8977, ayant un indice de réfraction de 1,4931, mais qui est optiquement inactif. Il se combine avec 4 atomes de brome ; par l'action de déshydratants, tels que le sulfate acide de potassium, il donne du cymène $C^{10}H^{14}$. Sous l'influence des alcalis, le citral se combine à l'acétone, en séparant de l'eau, pour former de la pseudo-ionone $C^{13}H^{20}O$ que l'on convertit en son isomère l'ionone au moyen des acides. Ce corps constitue l'essence artificielle de violette dont il sera question plus loin.

La réduction par le sodium et l'alcool produit l'alcool correspondant, le géraniol.

La formule du citral est la suivante :

$$(CH^3)^2\,C = CH - CH^2 - CH^2 - C\,(CH^3) = CH - CHO.$$

Le citral a été beaucoup étudié par Tiemann (1). De ses travaux il y a lieu de retenir principalement ce qui suit. Il a montré que, outre le composé normal que forme le citral avec le bisulfite de sodium, il se produit par combinaison avec l'acide hydrosulfonique trois dérivés dont les différences correspondent aux différences des conditions de l'expérience (acidité, alcalinité, température, etc.). Il explique l'existence de deux semi-carbazones isomères bien définies (fondant à 164° et 167°) en affirmant qu'il existe dans l'huile essentielle de lemongrass deux formes stéréoisomères de citral. Pour le prouver, il mélange avec de l'eau le composé normal fourni par combinaison avec le bisulfite, et y ajoute du carbonate de sodium; le liquide est ensuite agité avec de l'éther, la moitié environ du citral est mise en liberté et se dissout dans l'éther (fraction *a*); le reste est mis en liberté par l'addition d'alcali caustique et extrait par l'éther (fraction *b*). Tandis que les deux fractions ont exactement les mêmes propriétés physiques, on constate que la fraction *a* ne donne qu'une seule semicarbazone fondant à 164°, au lieu que la fraction *b* donne les deux, qui fondent respectivement à 164° et 171°. Il fait la même remarque au sujet du dérivé formé par combinaison avec l'acide cyanacétique; la fraction *a* ne lui a donné qu'un seul acide citralidène cyanacétique fondant à 122°, au lieu que la fraction *b* lui a donné, outre ce corps, un dérivé fondant à 80°. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce sujet.

Le *citronnellal* $C^{10}H^{18}O$ est l'aldéhyde du citronnellol, et se rencontre dans plusieurs huiles essentielles, notamment dans l'essence de citronnelle, où il a été découvert par Dodge qui l'a isolé en le combinant au bisulfite. C'est un liquide huileux, d'une odeur caractéristique, sa densité est de 0,8538 à 17°,5 et son indice de réfraction de 1,4481. Il est dextrogyre $[\alpha]_D = + 8°,18$. Par réduction il fournit l'alcool cor-

(1) *Berichte.* XXXI p. 3278, 3224 ; XXXII p. 107.

respondant, le citronnellol $C^{10}H^{20}O$. Il bout à 205-208° sous la pression ordinaire. Il forme de nombreux dérivés caractéristiques, parmi lesquels l'oxime $C^{10}H^{18} = AzOH$, huile bouillant à 135° à la pression de 14 millimètres et ayant une densité de 0,906. Il forme aussi un composé avec l'acide phosphorique; ce composé se combine avec l'aniline et donne un sel qui fond à 65°. Le citronnellal a la constitution suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \end{matrix} \!\!> C - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH\,(CH^3) - CH^2 - CHO.$$

Aldéhydes aromatiques. — Ces corps se rencontrent plus souvent que les alcools correspondants. Les aldéhydes les plus importantes de ce groupe sont : l'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde salicylique, l'aldéhyde anisique, l'aldéhyde cinnamique et l'aldéhyde cuminique.

L'aldéhyde benzoïque $C^6H^5 - COH$ est l'élément principal de l'essence d'amandes amères et d'autres essences de la même famille. On peut l'obtenir de différentes manières, notamment par oxydation de l'alcool benzylique ou encore en faisant agir l'acide sulfurique ou un lait de chaux sur le chlorure de benzol $C^6H^5CHCl^2$, ou bien encore en chauffant le chlorure de benzyle $C^6H^5CH^2Cl$ avec de l'eau et du nitrate de plomb.

L'aldéhyde benzoïque artificielle est fabriquée et vendue en grandes quantités sous le nom « d'essence d'amandes amères artificielle ». Elle est presque identique à l'essence naturelle, mais son odeur a une âcreté très prononcée qui est due probablement à la présence d'impuretés consistent en composés chlorés. L'aldéhyde benzoïque naturelle provient de la décomposition d'un glucoside, l'amygdaline, sous l'influence d'un ferment, l'émulsine, en présence de l'eau. (Voir essence d'amandes amères). L'aldéhyde benzoïque est un liquide incolore, dégageant une odeur très prononcée

d'amandes amères, bouillant à 178°,3 ; sa densité à 0° est de 1,0636. Elle est légèrement soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Elle se combine avec les bisulfites alcalins pour former des composés cristallisés et d'une façon générale, possède les propriétés ordinaires d'une aldéhyde. Elle s'oxyde au contact de l'air et se transforme en acide benzoïque.

Aldéhyde salicylique C^6H^4 (OH) (CHO). Ce corps est un liquide huileux à odeur aromatique de foin ; il se rencontre dans les huiles essentielles de plusieurs variétés de Spiræa. On l'obtient artificiellement par oxydation de son alcool, la salicine ou saligénine, ou par l'action du chloroforme et de la potasse caustique sur le phénol. C'est une huile d'une densité de 1,172 à 15°, se solidifiant à — 20° et bouillant à 196°. Elle est aisément réduite par le sodium et transformée en son alcool, la saligénine. Il est également facile de la transformer en acide salicylique par oxydation.

L'aldéhyde anisique C^6H^4 (OCH^3) (CHO) existe en petites quantités dans les essences d'anis et de fenouil. Elle se trouve dans le commerce sous le nom d'*aubépine*. C'est un liquide incolore, d'une densité de 1,1228 à 18°, bouillant à 248°.

L'aldéhyde cinnamique C^6H^5 — (CH = CH — CHO) est l'élément principal des essences de cassia ou cannelle de Chine et de cannelle de Ceylan ; on la prépare artificiellement en grandes quantités en faisant agir de la soude caustique sur un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'aldéhyde acétique, d'après l'équation

$$C^6H^5 - COH + CH^3 - COH = C^6H^5 - CH = CH - COH + H^2O.$$

Mais, les essences naturelles contenant de l'aldéhyde cinnamique ont une odeur beaucoup plus fine que le produit artificiel. L'aldéhyde cinnamique est une huile incolore, d'une densité légèrement supérieure à celle de l'eau, et bouillant à 247°. Elle se combine avec les sulfites alcalins pour former un composé cristallisé, et possède les propriétés générales d'une aldéhyde.

L'aldéhyde cuminique C^6H^4 (C^3H^7) CHO ou *cuminol* est de l'aldéhyde paraisopropylbenzoïque. Elle constitue un élément de plusieurs huiles essentielles, notamment de celle de cumin. C'est une huile aromatique, d'une densité de 0,973, bouillant à 235°. Elle forme avec le bisulfite de sodium un composé cristallisé par l'intermédiaire duquel on peut la préparer à l'état de pureté.

VI. — Cétones

Méthylheptenone $C^8H^{14}O$. — Ce corps est une cétone à chaîne ouverte qui se trouve toute formée dans l'essence de lemongrass et d'autres essences. On l'obtient également par oxydation du citral ou par la distillation de l'anhydride cinéolique. Le meilleur moyen de l'identifier est de recourir à sa semicarbazone, qui fond à 134°.

Methylnonylcétone $CH^3—CO—C^9H^{19}$.—Elle se rencontre dans l'essence de rue ; c'est un liquide d'une odeur forte, bouillant à 225°. Elle se solidifie au froid et fond ensuite à 13°.

La *carvone* $C^{10}H^{14}O$, ou carvol constitue l'élément le plus important des huiles essentielles d'aneth et de carvi. Elle est isomère avec le carvacrol, en lequel elle se transforme aisément par l'action de la potasse caustique. C'est une huile incolore bouillant à 223°,5, douée de pouvoir rotatoire et existant sans les formes dextrogyre et lévogyre. Sa densité à 0° est de 0,9598.

On obtient la carvone inactive par le mélange de quantités égales des isomères actifs. La carvone donne tous les composés cétoniques ordinaires, tels que l'oxime cristallisée et la phénylhydrazone. Le premier de ces composés est intéressant par suite de son identité avec le nitrosolimonène (voir limonène). La carvone forme également un composé cristallisé avec l'hydrogène sulfuré $C^{10}H^{14}$ (OH) (SH). On l'obtient en faisant passer ce gaz par une solution alcoolique d'essence de carvi saturée de gaz ammoniac. On purifie les cristaux produits par recristallisation et décomposition par

la potasse alcoolique : on obtient ainsi la carvone presque pure.

Le tableau suivant donne les pouvoirs rotatoires des échantillons les plus purs des dérivés de la carvone dextrogyre et de la carvone lévogyre. Ces chiffres sont empruntés en majeure partie à l'ouvrage de Heusler : *Die Terpene.*

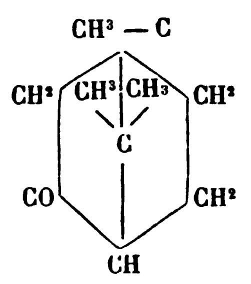
	Dérivés de la	
	Carvone dextrogyre	Carvone lévogyre
Carvone	+ 62°	— 62°
Sulfhydrate de carvone. . .	+ 5 ,53	— 5 ,55
Carvoxime	+ 39 ,71	— 39 ,34
Benzoylcarvoxime.	+ 26 ,47	— 26 ,97
Benzoylchlorhydrocarvoxime.	— 10 ,58	+ 9 ,92

Fénone ou Fenchone $C^{10}H^{16}O$. — Cette cétone se trouve sous la forme dextrogyre dans l'huile essentielle de fenouil et sous la forme lévogyre dans celle de thuya. On l'extrait à l'état de pureté de l'une et de l'autre de ces essences en traitant par l'acide nitrique la fraction qui bout à 190-195°, et en distillant le produit à la vapeur d'eau. Cette cétone purifiée est une huile d'odeur camphrée, bouillant à 192-193° dont la densité à 19° est de 0,946 et qui se solidifie aux basses températures. Elle fond à 5-6°; son pouvoir rotatoire est de ± 72°.

On peut aussi la préparer par oxydation du fénol ; son pouvoir rotatoire est de signe contraire à celui de l'alcool qui la fournit. La forme inactive résulte du mélange de parties égales des variétés actives. En la réduisant on obtient comme il a été dit plus haut du fénol $C^{10}H^{17}OH$. Elle forme une oxime $C^{10}H^{16}AzOH$ qui, chauffée rapidement, fond à 161°. On connaît un grand nombre d'autres dérivés qui, dans certains cas, sont entièrement analogues aux composés correspondants du camphre. Wallach considère que cette cétone contient un anneau de quatre atomes de car-

(1) *Journ. f. prakt. Chem.* XLIX, p. 1.

bone et un autre à cinq atomes; mais, la formule suivante paraît le mieux exprimer sa constitution :

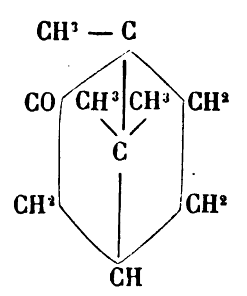


Camphre $C^{10}H^{16}O$. — Ce corps existe sous la forme dextrogyre dans le bois du camphrier (*Laurus camphora.*) C'est le camphre ordinaire du commerce connu sous le nom de camphre du Japon, tandis que le camphre lévogyre, moins commun, se trouve dans l'essence de *Matricaria parthenium.* On obtient également du camphre par l'oxydation du bornéol ou de l'isobornéol au moyen de l'acide nitrique. Il forme une masse incolore, translucide, qui cristallise bien dans l'alcool et se sublime facilement à des températures peu élevées. Il fond à 175°, bout à 204° et a un pouvoir rotatoire de $\pm$ 44°. Le camphre inactif, formé par le mélange de parties égales de deux isomères de pouvoirs rotatoires inverses, ou par l'oxydation du bornéol inactif, fond à 179°. Le camphre est la cétone du bornéol, qui est un alcool, et il forme un certain nombre de dérivés cristallisés bien caractérisés. Parmi ceux-ci, il y a la semicarbazone, la phénylhydrazone et l'oxime, composés qui tous caractérisent les corps contenant le groupe CO.

La semicarbazone $C^{10}H^{16} = Az^2H — CO — AzH^2$, fond à 236-238°. L'hydrazone $C^{10}H^{16} = Az^2HC^6H^5$ résulte de l'action de la phényl hydrazine. L'oxime $C^{10}H^{16} = AzOH$ est obtenue par l'action de l'hydroxylamine sur le camphre. Elle fond à 118°, et quand on la réduit par le sodium elle donne une base, la bornylamine $C^{10}H^{17}AzH^2$.

Quand on le distille avec du pentoxyde de phosphore, le camphre donne du cymène, et quand on le distille avec de l'iode il donne du carvacrol. Ces deux corps sont des dérivés para du benzène. Par l'oxydation au moyen de l'acide nitrique, le camphre fournit plusieurs acides dont les principaux sont : l'acide camphorique $C^{10}H^{16}O^4$, l'acide camphonique $C^{10}H^{14}O^4$ et l'acide camphoronique $C^9H^{14}O^6$. La constitution de ces acides sert à établir celle du camphre.

On a proposé un grand nombre de formules de constitution pour le camphre : on s'est arrêté à la suivante :



En tous cas, il est établi expérimentalement que la formule $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ représente bien le camphre, quelle que puisse être la véritable constitution de ce corps [1].

Thuyone $C^{10}H^{16}O$. — Cette cétone, isomère avec celles qui ont été décrites ci-dessus, se trouve dans les huiles essentielles de thuya, de tanaisie, d'absinthe et de sauge. Elle est identique aux corps précédemment décrits sous les noms de tanacétone et de salvone. C'est de l'essence d'absinthe qu'on l'extrait le plus facilement à l'état de pureté. D'après le procédé de Semmler, on agite vigoureusement de temps en temps pendant quinze jours un mélange de 200 centimètres cubes de cette essence avec 200 centimètres cubes

(1) Voir Bredt. Ann. d. Chem. CCLXXXIX, p. 1. — Berichte 1896, p. 122. — Tiemann, Berichte, 1895 p. 1079 ; 1896 p. 122. — Baeyer, Berichte 1895, p. 1599. — Béhal, Comptes r. CXIX pp. 799 et 858).

d'une solution saturée de bisulfite de sodium. Les cristaux obtenus qui forment un composé de thuyone et de bisulfite de sodium, sont séparés, lavés à l'alcool et à l'éther, puis essorés. On les traite par une solution de soude caustique : la thuyone se sépare alors dans la proportion de plus de 40 % de l'essence employée, elle peut être entraînée à la vapeur.

La thuyone est un liquide actif $\alpha_D = 68°$, bouillant à 200°-203° et ayant une densité de 0,917. Réduite par le sodium, elle fournit du thuyol. Elle donne un certain nombre de dérivés cristallisés caractéristiques, dont les plus importants sont l'oxime $C^{10}H^{16}AzOH$, qui fond à 55° et la semicarbazone $C^{10}H^{16} = Az^2H — CO — AzH^2$ qui fond à 171°. Les différents composés de cette cétone sont analogues à ceux des isomères déjà décrits.

La thuyone se convertit facilement en deux cétones isomères : l'isothuyone et la carvotanacétone. On obtient la première en chauffant la thuyone avec 40 % d'acide sulfurique, la seconde en chauffant la thuyone à 280° dans un tube fermé. Le plus intéressant de ces corps isomères est l'isothuyone : lorsqu'on la réduit par le sodium et l'alcool, elle forme un alcool $C^{10}H^{19}OH$ qui est isomère avec le menthol, et dont les propriétés sont assez voisines de celles de ce corps pour qu'on l'ait appelé thuyamenthol. Celui-ci donne par oxydation une cétone, la thuyamenthone $C^{10}H^{18}O$ qui est isomère avec la menthone ordinaire. La carvotanacétone donne des composés correspondants, le carvomenthol et la carvomenthone.

D'après Wallach les propriétés de ces trois isomères, la thuyone, l'isothuyone et la carvotanacétone sont les suivantes :

	Point d'ébullition	Densité	Indice de réfraction
Thuyone	200 203°	0,9175	1,45109
Isothuyone	231-232	0,9285	1,48217
Carvotanacétone	228°	0,9373	1,48350

La *pulégone* $C^{10}H^{16}O$ se trouve dans les essences de *Mentha pulegium* et de *Hedeoma pulegioides*. C'est une cétone liquide, se combinant avec le bisulfite de sodium pour former un corps cristallisé qui, lorsqu'on le décompose, donne la cétone à l'état de pureté. Elle bout alors à 221° et a une densité de 0,936. Elle fournit de nombreux dérivés caractéristiques, parmi lesquels l'oxime $C^{10}H^{16}$ AzOH qui fond à 118° et la semicarbazone qui fond à 172°. Par hydrolyse au moyen de l'acide formique, la pulégone donne de l'acétone et de la méthylcyclohexanone $C^7H^{12}O$. Condensé avec de l'acétone, ce dernier corps donne une substance isomère avec la pulégone naturelle à laquelle elle est analogue. Cette substance peut être appelée pseudo-pulégone. Un second isomère, l'isopulégone, a été préparé par Tiemann et Schmidt en oxydant l'isopulégol, corps qu'ils ont obtenu à l'état d'acétate en chauffant le citronnellol (voir ce mot) avec de l'anhydride acétique. L'isopulégone bout à 85°. sous une pression de 13 millimètres. Les séries des composés de la pulégone et de l'isopulégone sont très voisines au point de vue des propriétés chimiques et physiques; mais elles diffèrent en ce sens que le pulégol et la pulégone naturels donnent du menthol quand on les réduit par le sodium, tandis que l'isopulégol et l'isopulégone résistent à l'action de ce métal. Les propriétés de ces isomères sont résumées dans le tableau suivant :

	Point d'ébullition	Densité	Pouvoir rotatoire
Pulégol	103° à 15 mm. . . 215 à 760 mm. . .	0,912 à 20°	—
Isopulégol	91 à 12 mm. . .	0,916 à 18°	— 2°,7
Pulégone	99 à 12 mm. . . 221 à 760 mm. . .	936°	+ 22 ,9
Isopulégone	85-90 à 13 mm. . .	0,921 à 18°	+ 10 ,25
Pseudo-pulégone	94 à 14 mm. . . 215 à 760 mm. . .	0,918 à 20	—

La *menthone* $C^{10}H^{18}O$ se trouve avec le menthol dans l'essence de menthe poivrée. Atkinson la décrit comme étant un liquide huileux, bouillant à 206° et ayant un pouvoir rotatoire de 21°. Sa densité est de 0,9126 à 0°. L'oxydation du menthol naturel produit de la menthone lévogyre, mais celle-ci se convertit facilement en menthone dextrogyre sous l'action des acides. Cette dernière donne par réduction du menthol dextrogyre. Les différents dérivés des isomères actifs présentent d'étroites ressemblances, mais des relations stéréochimiques compliquées entravent l'étude chimique de ces dérivés. Les propriétés des oximes de ces deux isomères ne se correspondent pas, l'oxime de la menthone dextrogyre étant une huile lévogyre, tandis que celle de la menthone lévogyre est un solide, fondant à 59°. La semicarbazone fond à 134° dans les deux cas.

Il y a de nombreux corps isomères de ceux du groupe de la menthone, et ayant avec eux d'étroites ressemblances. Nous avons déjà indiqué ceux des groupes du thuyamenthol et du carvomenthol.

VII. — Phénols et Éthers de phénols

Phénols monovalents et leurs éthers

Le *chavicol* $C^9H^{10}O$ est le seul phénol important à 9 atomes de carbone que l'on rencontre tout formé et à l'état libre dans les huiles essentielles. C'est le para-allylphénol $C^6H^4 (OH) (CH^2) — CH = CH^2$. Il existe dans l'essence de *Chavica betle* et forme une huile incolore, d'une odeur forte ayant une densité de 1,035 à 20°, et bouillant à 237°. Il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique. Il fournit une série d'éthers, tels que le méthylchavicol et l'éthylchavicol. Le phénol désigné sous le nom d'*anol* est très voisin du chavicol; c'est un para-propénylphénol $C^6H^4 (OH) (CH = CH — CH^3)$. Il ne se trouve dans la nature que sous

forme d'éthers, dont le principal est l'*anéthol* (éther p-propénylphénol-méthylique) $C^{10}H^{12}O$.

Ce corps se rencontre dans l'essence d'anis, d'où l'on peut le séparer sous forme d'écailles blanches brillantes, fondant à 21°, bouillant à 232°. Il a été préparé synthétiquement au moyen de l'acide p-méthoxyphénylcrotonique. On l'obtient aussi au moyen d'une réaction commune à ce groupe de phénols. Le méthylchavicol, décrit ci-dessus, contient le groupe allyle, tandis que l'anéthol contient le groupe propényle. On a constaté que presque tous les dérivés de l'allylbenzène se transforment en dérivés isomères du propénylbenzène quand on les chauffe avec de la potasse alcoolique. Par ce procédé, le méthylchavicol fournit de l'anéthol.

Dans ce groupe de composés naturels, les dérivés du propényle ont généralement des densités et des points d'ébullition plus élevés que les dérivés correspondants de l'allyle. L'anéthol est caractérisé par la formation d'un dibromure $C^6H^3Br (OCH^3) (C^3H^5Br^2)$ fondant à 107°. Des composés isomères de l'anéthol, dans lesquels les groupes propényle et phénolique sont dans les positions *ortho* et *méta*, ont été préparés par l'action de l'anhydride propionique et du propionate de sodium sur les aldéhydes ortho — et méta — salicyliques.

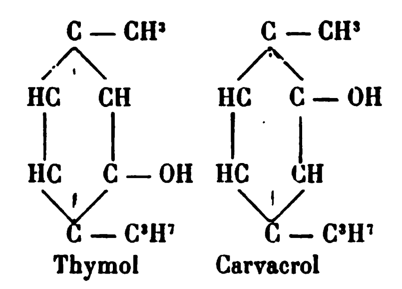
Méthylpropylphénol $C^{10}H^{14}O$. — Des vingt formes isomères possibles de ce phénol, deux seulement se rencontrent communément dans les huiles essentielles. Ce sont le thymol et le carvacrol.

Le *thymol* existe dans différentes huiles essentielles, notamment dans celle du thym. Pour l'obtenir dans un état de pureté assez grande, on agite l'essence avec une solution de potasse caustique. On sépare la couche aqueuse et on la traite par un excès d'acide chlorhydrique qui précipite le phénol à l'état de liberté. On peut aussi le préparer artificiellement en partant de l'aldéhyde nitrocuminique. Le

thymol forme de grands cristaux incolores qui fondent à 50° ; il bout à 232°. Il a une odeur analogue à celle du thym et possède des propriétés antiseptiques assez énergiques. Distillé avec du pentasulfure de phosphore, il fournit du cymol.

Le *carvacrol* se rencontre dans un certain nombre d'essences de plantes de la famille du thym. On le prépare artificiellement en chauffant la carvone, cétone isomère, avec de l'acide phosphorique, ou encore en chauffant du camphre avec de l'iode. C'est une huile épaisse, se solidifiant à 0° et distillant à 236°.

Les formules de constitution du thymol et du carvacrol sont les suivantes :



Thymol Carvacrol

Phénols bivalents et leurs éthers. — *L'allyldioxybenzène* peut exister sous six formes isomères. L'eugénol, le chavibetol et le safrol sont tous des dérivés de ce phénol

$$C^6H^3 \begin{cases} C^3H^5 & (1) \\ OH & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

où C^3H^5 est le groupe allyle et où les nombres entre parenthèse indiquent la position des radicaux dans le noyau du benzène.

L'*eugénol* $C^{10}H^{12}O^2$ est l'éther méthylique de ce phénol ; sa formule de constitution est C^6H^3 (C^3H^5) (1) (OCH^3) (3) (OH) (4). Il se trouve dans les essences de girofle, de piment, de feuilles de bay et de cannelle. Ce corps présente un inté-

rêt considérable au point de vue commercial à cause de son emploi dans la fabrication de la vanilline. On peut l'obtenir à un état de pureté relative en agitant de l'essence de girofle avec une solution alcoolique d'hydrate de potassium. Le tout se solidifie en une masse cristalline. On essore cette masse, on la lave à l'alcool et on la décompose par un acide. On lave l'huile produite pour la débarrasser de toute trace d'acide ; on la purifie par distillation. Elle est alors presque incolore, possède une densité de 1,070 et bout à 247°. Le chlorure ferrique la colore en bleu. Par oxydation au moyen du permanganate de potassium, elle se transforme en vanilline et corps de composition analogue. Il existe aussi divers éthers de l'eugénol; le méthyleugénol $C^6H^3(OCH^3)^2(C^3H^5)$ est un élément de plusieurs huiles essentielles. On l'obtient également par synthèse par l'action de la potasse et de l'iodure de méthyle sur l'eugénol. L'eugénol, traité par la potasse alcoolique chaude, se transforme en son dérivé propylénique correspondant, l'isoeugénol, qui a une densité de 1,080 à 16° et bout à 258-262°. Ce corps a une odeur différente de celle de l'eugénol.

Le *chavibetol* $C^{10}H^{12}O^2$ a des rapports très étroits avec l'eugénol; il n'en diffère que par la position des groupes oxhydryle et méthoxyle. C'est un éther méthylique de l'allyldioxybenzène et a pour formule C^6H^3 (C^3H^5) (1) (OH) (3) (OCH^3) (4). Il se rencontre avec le chavicol dans l'essence de bétel.

Le *safrol* $C^{10}H^{10}O^2$ est l'éther méthylénique de l'allyldioxybenzène ; sa formule de constitution est

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} C^3H^5 & (1) \\ O \diagdown & (3) \\ \quad CH^2 & (4) \\ O \diagup & \end{array} \right.$$

On le trouve en quantités considérables dans les essences de sassafras, de camphre et d'*Ilicium religiosum*. Quand il

est pur, il forme aux basses températures une masse blanche cristalline qui fond à 11°. A la température ordinaire, c'est une huile incolore d'une odeur agréable *sui generis*, d'une densité de 1,108 à 15°, bouillant à 233° à la pression de 759 millimètres. A l'état pur il est optiquement inactif. Par l'action de la potasse alcoolique il se transforme aisément en isosafrol (contenant le groupe propényle), bouillant à 246-248° à 760 millimètres; il possède une odeur analogue à celle du safrol, quoique un peu plus faible.

Le safrol est beaucoup employé pour parfumer les savons à bon marché; ce qui augmente encore son importance commerciale, c'est que par oxydation, il fournit l'héliotropine qui trouve de nombreuses applications en parfumerie.

Le *propényldioxybenzène* $C^9H^{10}O^2$, est un phénol analogue à *l'allyldioxybenzène*. Ce qui différencie ces deux corps c'est que le dernier contient le groupe allyle — CH^2 — $CH = CH^2$, tandis que le premier contient le radical propényle — $CH = CH$ — CH^3. Ses dérivés les plus connus sont les deux suivants :

L'*isoeugénol* $C^{10}H^{12}O^2$ prend naissance, comme sous les phénols contenant le groupe allyle, quand on fait bouillir l'eugénol avec de la potasse alcoolique. On l'obtient aussi en distillant l'acide homoférulique avec de la chaux. C'est une huile bouillant à 260°. Sa constitution est analogue à celle de l'eugénol.

L'*isosafrol* est tiré du safrol de la même manière, c'est-à-dire par ébullition avec de la potasse alcoolique. C'est une huile bouillant à 248° et se solidifiant aux basses températures. On le transforme en piperonal (héliotropine artificielle) par oxydation.

Ethers de Phénols trivalents. — Le propényltrioxybenzène $C^9H^{10}O^3$ est représenté par son éther triméthylique, *l'asarol* dont la formule de constitution est C^6H^2 (C^3H^5) $(OCH^3)^3$. Ce dernier corps forme l'élément solide de l'essence d'*Asarum europæum* et se trouve en prismes monocliniques

fondant à 61° et bouillant à 295-296°. Sa densité est de 1,65 à 18°. Gattermann a préparé l'asarol par synthèse en combinant l'éther triméthylique de l'oxyhydroquinone et l'acide cyanhydrique en solution dans la benzène au moyen du chlorure d'aluminium, et traitant par l'eau le produit de la réaction. Il a obtenu ainsi l'asaraldéhyde de la formule

$C^6H^2 \begin{cases} (OCH^3)^3 \\ COH \end{cases}$ qu'il a combiné à l'anhydride propionique et au propionate de sodium. L'asarol synthétique

$C^6H^2 \begin{cases} (OCH^3)^3 \\ CH = CH - CH^3 \end{cases}$ est identique à l'asarol naturel.

Ethers de phénols tétravalents. — *L'allyltétroxybenzène* $C^6H(C^3H^5)(OH)^4$ est représenté par son éther diméthylméthylénique, l'*apiol* $C^{12}H^{14}O^4$. On connaît deux isomères de cette formule qui ne diffèrent que par les positions relatives des groupes substitués dans le noyau du benzène, savoir : l'apiol tiré de l'essence de persil, et l'apiol d'aneth tiré de quelques variétés d'essences d'aneth. Les composés propyléniques correspondants, dans lesquels le groupe allyle est remplacé par le radical propényle, sont également connus. L'apiol tiré de l'essence de persil est un solide cristallisé qui fond à 30° et bout à 294°, il peut être entraîné à la vapeur d'eau. Il se dissout dans l'acide phosphorique fort et prend alors une couleur rouge sang caractéristique. Quand on le fait le bouillir avec de la potasse alcoolique, le groupe allyle change de place dans la molécule et on obtient un isomère, l'*isoapiol*, éther méthylène-diméthylique de propényltetroxybenzène. C'est aussi un solide cristallisé qui se présente sous la forme de lamelles fondant à 56° et bouillant à 304°. En 1896, Ciamician et Silber annoncèrent la découverte d'un apiol isomère qu'ils avaient séparé des fractions de l'huile essentielle d'aneth à points d'ébullition élevés. C'est un liquide huileux, bouillant à 285° en se décomposant légè-

rement. Quand on le fait bouillir avec de la potasse alcoolique, il donne l'isoapiold'aneth, qui en diffère en ce qu'il contient le groupe propényle au lieu du groupe allyle. Ce corps fond à 44° et bout à 290° en se décomposant légèrement.

Les deux apiols isomères ont pour formules

$$C^6H \begin{cases} O^2CH^2 \ (5 \text{ et } 4) \\ OCH^3 \ (3) \\ OCH^3 \ (2) \\ C^3H^5 \ (1) \end{cases} \qquad C^6H \begin{cases} OCH^3 \ (5) \\ O^2CH^2 \ (4 \text{ et } 3) \\ OCH^3 \ (2) \\ C^3H^5 \ (1) \end{cases}$$

où les chiffres entre parenthèses indiquent les positions relatives des radicaux dans le noyau du benzène.

Les isoapiols ont la même formule de constitution avec cette différence que le groupe C^3H^5 représente dans les deux cas le radical propényle au lieu que dans les deux formules ci-dessus il représente le groupe allyle.

VIII. — Lactones

Les seules lactones qu'il y a lieu d'examiner ici sont les éléments de l'essence de céleri et les membres du groupe de la coumarine.

1° Eléments odorants de l'essence de céleri (sédanolide et anhydride sédanonique [1]. On agite le résidu de la distillation de l'essence de céleri avec une lessive de potasse à 2,5 °/₀ pour éliminer les phénols et les acides. Si l'on traite ensuite l'essence avec une solution de soude à 10 °/₀, celle-ci se combine avec l'acide sédanonique, et laisse la lactone de l'acide sédanolique intacte. On distille le mélange, on traite le résidu par une solution de soude, puis on le fait dissoudre dans une solution de potasse chaude. De la solution agitée par l'éther et filtrée on précipite l'acide sédanolique (point de fusion 88-89°) par un acide. On transforme l'acide sédanolique par le chauffage en sa lactone, la sédanolide qui se trouve à l'état libre dans la plante.

[1] Ciamician et Silber, *Ber.* 30. passim.

L'anhydride sédanonique aussi bien que la sédanolide donnent par réduction avec l'amalgame de sodium l'acide o-oxyamyl-hexahydrobenzoïque, dont l'anhydride possède également l'odeur du céleri. Oxydé au moyen du permanganate, cet acide se transforme en acide o-oxyamylbenzoïque (point de fusion 71-72°), dont la lactone possède la même odeur que les corps dont elle dérive.

Groupe de la coumarine. — La coumarine, corps odorant de l'aspérule (*Asperula odorata*), de la fève Tonca (*Dipterix odorata*), qu'on trouve également dans le mélilot (*Melilotus officinalis*) et quelques autres plantes, peut en être extrait par ébullition avec de l'alcool à 80 °/₀. Du suc évaporé des feuilles du *Melilotus vulgaris*, on extrait le parfum par agitation avec l'éther.

On obtient la coumarine artificiellement en se servant de la réaction de Perkin (1). On chauffe pendant plusieurs heures sur un feu doux 3 parties d'aldéhyde salicylique, 5 parties d'anhydride acétique et 4 parties d'acétate de sodium anhydre, on précipite par l'eau l'acide acétocoumarique (point de fusion 146°) et on le transforme en coumarine par distillation suivant les formules

$$\bigcirc\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} + (CH^2CO)^2O \succ \bigcirc\begin{matrix}O-CO-CH^3\\CH=CH-CO^2H\end{matrix} \succ \bigcirc\bigcirc\begin{matrix}O\\CO\\CH\\CH\end{matrix}$$

Ou encore on condense l'aldéhyde salicylique avec de l'acide malonique (dissous dans l'acide acétique glacial ou dans la pyridine) et on la transforme en acide coumarine carbonique $\bigcirc\bigcirc\begin{matrix}O\\CO\\C-CO^2H\\CH\end{matrix}$ (point de fusion 187°) qui

(1) Perkin, *Ber. 8*, 1599.

fournit la lactone par chauffage en dégageant l'acide carbonique.

Les coumarines homologues ne possèdent qu'une odeur faible et sont dès lors moins estimées. On les obtient soit par la synthèse de Perkin, soit par condensation des phénols correspondants à l'aide de l'acide malique (thymocoumarine).

La mélilotine (lactone de l'acide dihydro-o-coumarique) peut être extraite du *Melilotus officinalis* ou mieux encore, préparée par réduction de la coumarine. En traitant la mélilotine par le brome, on peut régénérer la coumarine.

IX. — Composés sulfurés

Sulfure de vinyle $(C^2H^3)^2S$. C'est un élément de l'essence d'*Allium ursinum*. Il forme un liquide d'une odeur repoussante, et dont les vapeurs sont toxiques ; il bout à 101° ; sa densité est de 0,9125.

Sulfure d'allyle $(C^3H^5)^2S$. — C'est un élément de l'essence d'ail et d'un grand nombre d'essences de crucifères. Il dégage une odeur très désagréable, il bout à 140°.

Isosulfocyanate d'allyle $C^3H^5 - AzCS$. — C'est le principal élément de l'essence de moutarde ordinaire. Il provient de la décomposition du myronate de potassium, qui est un glucoside, sous l'influence d'un ferment, la myrosine. La transformation s'effectue d'après l'équation suivante :

$$C^{10}H^{18}KAzO^{10}S^2 = C^6H^{12}O^6 + KHSO^4 + C^3H^5 - AzCS.$$

Myronate de potassium — Glucose — Thiocyanate d'allyle

On l'obtient artificiellement en distillant l'iodure ou le bromure d'allyle avec une solution alcoolique de sulfocyanate de potassium. Ce produit est généralement vendu sous le nom d'essence de moutarde artificielle ; il a remplacé dans une large mesure l'essence naturelle. C'est un liquide d'une

odeur repoussante, bouillant à 151° d'une densité de 1,017 à 10°.

X. — Paraffines

On a trouvé dans l'essence de roses et dans quelques autres un certain nombre d'hydrocarbures solides qui font probablement partie de la série des paraffines et répondent à la formule générale C^nH^{2n+2} ; mais on ne connaît que peu de choses des fonctions chimiques de ces corps.

CHAPITRE VIII

—

ANALYSE DES HUILES ESSENTIELLES

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Les huiles essentielles du commerce sont le plus souvent des mélanges complexes de matières odorantes. Leur analyse consiste à doser les éléments qui donnent sa valeur à l'essence, comme par exemple, le carvone dans l'essence du carvi, le géraniol dans l'essence de géranium, le citral dans l'essence de citron, l'eugénol dans l'essence de girofle, etc. Il est d'autant plus nécessaire de faire cette analyse que les essences sont l'objet de falsifications savamment combinées.

La question de savoir si l'on se trouve en présence d'un parfum pur peut être résolue par la détermination du point de fusion, du point d'ébullition et de la densité. Pour les huiles essentielles, l'épreuve est plus difficile, par suite même de la variation de leurs éléments. Elles peuvent être falsifiées de deux manières : soit par addition d'une matière sans valeur, soit par soustraction d'un de leurs éléments les plus précieux.

Dans le premier cas, les fraudeurs se servent généralement de l'essence de térébenthine dont l'odeur est voilée par le parfum. On décèle la fraude en isolant le pinène ou, si l'essence examinée contient elle-même ce corps, en la comparant avec la fraction correspondante d'une essence pure. Les autres adultérants, tels que l'essence de bois de cèdre,

le baume de copahu ou celui de gurjum, sont moins solubles dans l'alcool à 70 ou à 90 °/₀ que les essences pures ; on les reconnaît, en outre, à leur forte densité (supérieure à 0,90), à leur point d'ébullition élevé (situé au-dessus de 250°) et à leur déviation fortement lévogyre. On reconnaît la présence de l'alcool dans les produits de tête de l'essence par la formation de l'iodoforme, celle de l'huile grasse par la réaction acroléinique du résidu de la distillation, celle des huiles minérales et du pétrole, par leur résistance aux agents d'oxydation.

La falsification d'une essence par soustraction d'un de ses éléments de valeur s'effectue, par exemple, pour l'essence de thym en lui enlevant une partie de son thymol par le froid, pour l'essence de carvi en lui enlevant une certaine quantité de son carvone par fractionnement.

Il est nécessaire, tout d'abord, de déterminer les constantes physiques d'une essence : la densité, le point d'ébullition, le point de congélation, le pouvoir optique, la solubilité, l'odeur et la saveur, et de comparer ces constantes avec celles d'une essence pure. Cette comparaison fournira des points de comparaison pour juger de la pureté de l'essence.

En second lieu, il faut procéder au dosage quantitatif du parfum par l'analyse chimique. Celle-ci est assez simple lorsque le parfum se trouve véhiculé par un corps unique, ce qui est le cas pour un grand nombre d'huiles essentielles.

DENSITÉ

La première chose à faire dans l'examen d'une huile essentielle est de déterminer sa densité. Mais, contrairement à ce qui a lieu pour un grand nombre de liquides, le densimètre ne peut servir dans ce but. Les densimètres, en effet, ne fournissent que des chiffres approximatifs ; or, dans l'analyse des essences, les chiffres approximatifs ne

servent absolument de rien. On a donc recours à la méthode du flacon. A cet effet, on se sert d'un flacon de construction spéciale, d'une contenance de 25 ou 50 centimètres cubes. Nous ferons remarquer à ce sujet que les flacons fournis par le commerce sont rarement exacts. Il est donc nécessaire de les jauger et d'apporter une correction dans les calculs s'il y a lieu. En second lieu, la tare d'un flacon de 50 centimètres cubes doit être diminuée de 60 centigrammes environ sur le poids apparent du flacon vide, à cause du poids de l'air qu'il contient. Si l'on néglige cette correction, on se trouvera à avoir à calculer le rapport.

$$\frac{\textit{Poids de l'essence} \ldots\ldots \; 0 \; gr.\; 06.}{\textit{Poids de l'eau} \ldots\ldots \; 0 \; gr.\; 06.}$$

au lieu du rapport suivant, qui seul est exact :

$$\frac{\textit{Poids de l'essence.}}{\textit{Poids de l'eau.}}$$

Cette correction de 0 gr. 06 n'est pas rigoureusement exacte, mais elle l'est suffisamment dans la pratique.

Dans la détermination de la densité, il est essentiel d'observer exactement la température. Le flacon contenant l'essence met un certain temps à prendre la température de l'eau dans laquelle il est plongé, surtout si la différence de température entre les deux liquides est un peu considérable. Il est donc toujours bon de prendre la température non seulement de l'eau, mais encore de l'essence elle-même à l'aide d'un thermomètre à petit réservoir.

On définit ordinairement la densité d'une essence comme étant le rapport du poids d'un volume donné de cette essence au poids d'un même volume d'eau, ces deux corps étant à la température de 15° centigrades. Ce rapport est indiqué par le symbole $\frac{d\ 15^\circ}{d_1\ 15^\circ}$. On peut ainsi exprimer facilement toute variation de température.

Mais, on n'a pas toujours 50 centimètres cubes, ni même 25 centimètres cubes d'essence à sa disposition. Dans ce cas, on détermine la densité à l'aide d'un tube Sprengel. La figure 31 montre la forme de tube qui convient le mieux. Lorsque l'on possède quelques notions de soufflage, et surtout un peu de pratique, on peut faire cet appareil soi-même en quelques minutes au moyen d'un tube droit. L'essentiel est de choisir un tube à paroi assez épaisse, de manière à ce que les parties capillaires soient suffisamment résistantes. On introduit l'essence dans le tube par l'orifice

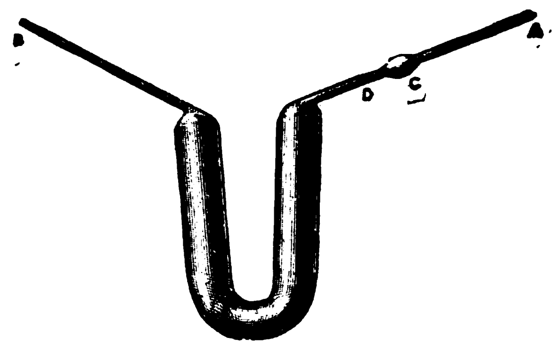


Fig. 31

B, jusqu'à la petite boule C, en l'aspirant par un tube en caoutchouc fixé à l'extrémité A. On place ensuite le tube dans un récipient rempli d'eau portée à la température voulue ; on soutient le tube en faisant reposer ses parties recourbées sur les bords du récipient. Grâce à la faible contenance du tube, qui est de 2 à 5 centimètres cubes, l'essence prend très rapidement la température de l'eau, et, en relevant avec précaution l'extrémité A, on fait écouler l'essence par l'orifice B jusqu'à ce qu'elle affleure au trait D. On a soin d'enlever la dernière goutte d'essence qui sort par B, puis on remet le tube d'aplomb : le liquide pénètre alors dans la boule et il ne peut se produire de perte. Ensuite on essuie soigneusement le tube, on le suspend par

une boucle de fil de cuivre au crochet de la balance et on le pèse, la densité est donnée par le rapport du poids de l'essence au poids d'un même volume d'eau. La précision des résultats fournis par ce tube dépend de la finesse de ses parties capillaires et de la rapidité avec laquelle son contenu prend la température de l'eau dans laquelle il est plongé.

MÉTHODES OPTIQUES

Nous avons déjà fait mention de l'indice de réfraction des huiles essentielles. Il est toujours très élevé, mais, étant données les limites étroites dans lesquelles il varie d'une essence à l'autre, sa détermination ne présente pas un grand intérêt pratique. Si cependant on désire faire cette détermination, on se servira du spectroscope ordinaire qui donne les indications les plus exactes. Il y a un autre instrument beaucoup plus commode et presque aussi exact : c'est un réfractomètre de construction spéciale qui permet de mesurer l'angle de réfraction totale (angle critique). Connaissant cet angle, on peut calculer l'indice de réfraction par la formule $\sin \alpha = \frac{1}{\mu}$, où α = l'angle critique et μ l'indice de réfraction. Mais cet instrument n'est que rarement employé dans l'examen des huiles essentielles et nous ne nous arrêterons pas à le décrire.

Quant au polarimètre, c'est un instrument indispensable au chimiste qui s'occupe d'huiles essentielles.

En effet, la plupart des huiles essentielles ont un pouvoir rotatoire spécifique caractéristique, [$(\alpha)_D$ des tables]. Ce pouvoir rotatoire varie dans de larges limites d'une essence à l'autre. Sa mesure au polarimètre fournit donc un critérium précieux du degré de pureté d'une essence.

Sans insister sur les théories de la polarisation de la lumière, nous exposerons brièvement les principes fondamentaux sur lesquels est basée leur application. La lumière or-

dinaire se compose de vibrations transversales qui se font sur une infinité de plans et dans lesquelles il n'existe pas de polarité, c'est-à-dire pas d'orientation ; tandis que la lumière polarisée se compose de vibrations contenues dans un seul plan.

Les physiciens, pour réaliser la polarisation de la lumière, ont imaginé des prismes en spath d'Islande, de taille spéciale, affectant la forme d'un parallélipède allongé.

Un faisceau de lumière naturelle qui traverse un de ces prismes dans le sens de sa longueur, en sort polarisée dans un plan orienté suivant une des diagonales de la face de sortie.

Si l'on fait passer ce faisceau lumineux ainsi polarisé dans un deuxième prisme identique et semblablement placé, il le traversera comme il traverserait une substance transparente quelconque.

Mais si l'on vient à faire tourner ce deuxième prisme sur lui-même, autour de son axe, on voit que le faisceau lumineux diminue d'intensité jusqu'à s'éteindre complètement quand on aura tourné le deuxième prisme de 90° de sa position primitive.

L'analogie suivante fera mieux comprendre ce phénomène. Si l'on écarte de sa position d'équilibre une corde fixée par ses extrémités, elle vibrera dans un plan qui dépendra de la direction dans laquelle cet écart se sera produit. Si l'on fait passer la corde dans un morceau de carton placé à poste fixe, par une fente où elle entre à frottement doux, en orientant le carton de manière que la fente se trouve dans la direction des vibrations, le morceau de carton ne les contrariera en rien ; mais, si l'on tourne ensuite le carton de façon à diriger la fente vers une autre direction, les vibrations seront contrariées et, quand la fente se trouvera à angle droit avec la direction des vibrations, celles-ci se trouveront complètement supprimées.

Les huiles essentielles sont presque toutes actives, c'est-

à-dire qu'elles ont la propriété de faire tourner le plan de polarisation.

L'angle de rotation est d'autant plus grand, pour une même substance, que l'épaisseur traversée est plus grande et s'il agit d'une dissolution que la substance est plus concentrée.

Pour une même épaisseur, qui est de 10 centimètres cubes, pour les chiffres $(\alpha)_D$ que l'on trouvera dans les tables, la rotation du plan de polarisation est caractéristique d'une substance.

Il est basé sur l'hypothèse — tout d'abord énoncée par Le Bel et Van t'Hoff, et devenue depuis une des théories fondamentales de la chimie organique — d'après laquelle les substances qui contiennent un atome de carbone asymétrique (c'est-à-dire un atome de carbone uni directement à quatre atomes ou radicaux différents) possèdent la propriété de faire dévier le plan de la lumière polarisée. Comme la plupart des huiles essentielles contiennent un ou plusieurs éléments renfermant un tel atome de carbone, elles possèdent ainsi la propriété de produire cette rotation. En général, l'angle dont une essence donnée peut faire dévier le plan de polarisation d'un rayon de lumière polarisée, est assez constant, de sorte que cette propriété optique peut, dans une certaine mesure, fournir un critère de la pureté d'une essence.

Le polarimètre est un instrument destiné à mesurer la rotation des diverses substances actives.

Le polarimètre le plus primitif se composerait essentiellement d'un prisme polariseur et d'un prisme analyseur entre lesquels on disposerait un tube de longueur fixe contenant la substance active à examiner.

Si les deux prismes étaient à l'extinction avant l'interposition du liquide actif, il est clair qu'ils ne le seront plus après. L'angle dont on aura à faire tourner l'analyseur pour

refaire l'extinction est précisément l'angle de rotation du liquide en examen.

Pour mesurer cet angle, l'analyseur est solidaire d'une alidade se déplaçant devant un cadran divisé.

Mais l'extinction simple ne donnerait pas une précision suffisante.

Les constructeurs ont imaginé divers systèmes pour augmenter cette précision. La meilleure est celle des instruments dits à pénombre.

Dans ces appareils, le polariseur n'est pas un simple prisme. Un système optique spécial partage le faisceau en deux plages. Chaque plage du champ de vision a un plan de polarisation différent et ses deux plans font entre eux un petit angle.

Quand le plan d'extinction de l'analyseur sera normal à la bissectrice de cet angle, les deux plages du polariseur seront également ombrées. Mais pour peu que l'analyseur s'oriente plus vers une plage que vers l'autre, la première noircira et l'autre s'éclaircira. Ce phénomène est très précis.

Le fonctionnement d'un polarimètre basé sur ce principe, c'est-à-dire d'un polarimètre à pénombre, s'explique aisément.

En effet, après que l'expérimentateur aura obtenu l'égalité d'ombre des deux plages du champ de vision de son appareil, il interposera le liquide à examiner. L'égalité d'ombre sera détruite et, pour la rétablir, il aura à faire tourner l'analyseur d'un angle égal à la rotation du liquide en examen.

Ce principe a été appliqué dans divers types d'instruments. Le plus recommandable, et en même temps le plus répandu dans les laboratoires industriels ou scientifiques, est le polarimètre Laurent (*fig.* 32).

On ne peut se servir, pour l'examen des essences, que d'une source de lumière simple. C'est ici la lumière jaune

sodique fournie par un bec Bunsen de construction spéciale, dans la flamme duquel on peut introduire un peu de sel

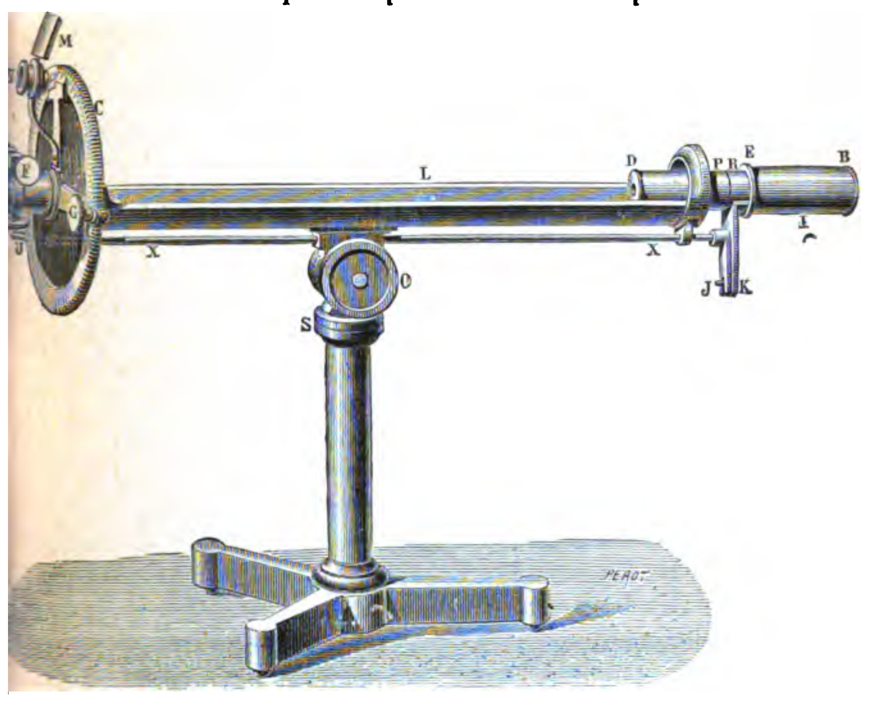


Fig. 32. — Polarimètre Laurent. A Jobin, constructeur à Paris.

LÉGENDE EXPLICATIVE

B Lentille éclairante.
E Barillet à diaphragme portant la monture d'un cristal de *bichromate de potasse*. Ce cristal peut s'enlever suivant les cas, il est destiné à rendre la flamme plus monochromatique.
R Tube chaussé dans P et portant le levier K, il contient le système polariseur : prisme et lentille.
D Diaphragme à plaque de quartz demi-onde, formant les pénombres.
U Levier fixé sur la tige X, fait tourner le polariseur par l'intermédiaire de J et K, afin de donner plus ou moins de lumière. Si le *liquide* est *peu coloré*, le *levier* est *levé* jusqu'à l'arrêt. S'il est coloré, on baisse plus ou moins ce levier.
L Règle en bronze en forme de V de 60 centimètre de longueur, calibrée pour recevoir les tubes d'observation.
C Cadran portant les divisions et l'alidade.
M Miroir renvoyant la lumière du bec sur les divisions.
N Loupe pour la lecture des divisions.
F Bouton de réglage pour la mise à zéro.
O Oculaire.
G Bouton de *manœuvre* de l'alidade, entraînant dans sa rotation l'analyseur.

de cuisine, placé dans une petite nacelle en fil de platine, et à environ 20 centimètres de l'extrémité de l'appareil.

Comme, en outre, la lumière passe par une plaquė de bichromate disposée dans le polarmètre même, sa teinte correspond à peu près à la raie D du spectre quand elle tombe sur le polariseur, et toute la lumière qui traverse le polariseur a un plan de polarisation unique.

Le débutant éprouvera quelque difficulté à se servir de cet instrument. Il sera embarrassé, par exemple, quand il examinera des essences à pouvoir rotatoire élevé, ou quand il aura fait tourner trop loin le cercle divisé et l'aura ainsi amené à une position où l'appareil cesse d'être sensible; mais, une demi-heure de pratique sous la direction d'une personne familiarisée avec cet instrument, lui en apprendra plus que toutes les explications écrites. La rotation du cercle divisé, quand elle se fait par l'observateur dans la direction des aiguilles d'une montre, est, par convention, appelée rotation droite, et inversement. En général, la déviation optique se rapporte à un tube de 100 millimètres. Le pouvoir rotatoire spécifique est exprimé par un chiffre différent; on le désigne par le symbole $[\alpha]$; le décimètre étant pris dans ce cas comme unité de longueur, c'est la rotation observée par un tube d'un décimètre, divisé par la densité du liquide. Dans le cours de cet ouvrage, la déviation optique indiquée pour les essences désigne la rotation produite par une colonne de 100 millimètres, à moins d'indication contraire.

POINTS DE FUSION ET DE SOLIDIFICATION

Beaucoup d'essences possèdent la propriété de se solidifier à des températures un peu supérieures aux températures ordinaires; la détermination du point de solidification ou de fusion de ces essences est importante, en ce qu'elle fournit un sérieux critère de leur pureté. Le point de fusion ne se confond généralement pas avec le point de solidification à cause du phénomène de la surfusion. La tempé-

rature trouvée diffère un peu suivant la méthode employée pour la déterminer. L'appareil représenté par la figure 33 est d'un emploi commode et donne des résultats exacts.

Dans cet appareil, le vase extérieur contient un mélange réfrigérant, soit de la glace et du sel de cuisine, soit une

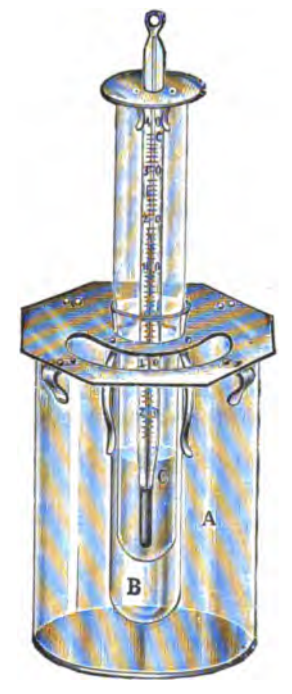


Fig. 33.

solution d'un des sels employés en pareil cas. L'éprouvette B sert à entourer d'une enveloppe d'air le tube intérieur dans lequel est placé le thermomètre. On verse dans ce tube une petite quantité de l'essence à examiner, juste assez pour recouvrir le réservoir du thermomètre ; dans certains cas on agite l'essence avec une tige de platine.

Pour déterminer le point de fusion, on fait congeler l'es-

sence, puis on enlève le mélange réfrigérant, on laisse le liquide se réchauffer graduellement et on note la température à laquelle la liquéfaction se produit. Pour déterminer le point de solidification, on refroidit l'essence sans l'agiter, jusqu'à la température qui correspond exactement à ce point de solidification. Une légère agitation au moyen de la tige de platine suffit alors à produire la solidification, sinon on la provoque par l'introduction d'un cristal de l'élément solide de l'essence, par exemple, un cristal d'anéthol dans le cas de l'essence d'anis. Au moment de la solidification, il se produit un dégagement de chaleur qui fait remonter un peu le thermomètre. La température maxima à laquelle s'est élevé le thermomètre pendant la solidification peut être considérée comme indiquant le point de solidification.

POINT D'ÉBULLITION ET DISTILLATION

Il est souvent utile de se rendre compte de la tempéra-

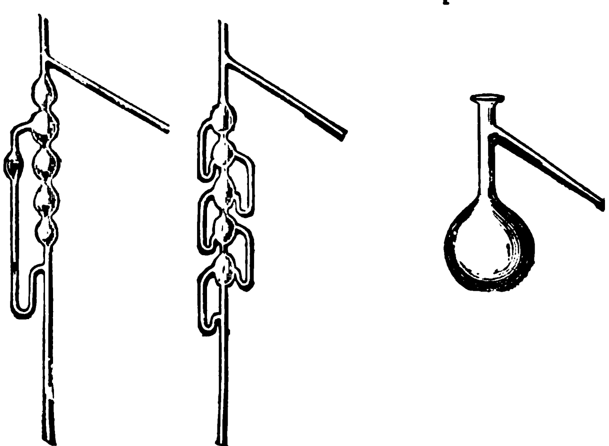


Fig. 34, 35 et 36.

ture à laquelle une essence commence à bouillir, comme aussi de la proportion d'essence qui distille entre des limites déterminées de température.

Il faut se rappeler, toutefois, que cette proportion dépend en grande partie des conditions de l'opération ; par suite, les résultats fournis par la distillation doivent être interprétés d'une manière judicieuse. Pour déterminer la température à laquelle le liquide commence à bouillir, on se servira d'un ballon de Wurtz ; pour fractionner une essence et étudier ses composants, on se servira d'un ballon ou d'un tube à distillation fractionnée, tels que ceux représentés par les figures 34, 35 et 36.

DOSAGE DES CONSTITUANTS DES ESSENCES

Les méthodes créées pour le dosage des éléments contenus dans les essences sont très nombreuses ; nous nous contenterons d'exposer les plus typiques et les plus usuelles. Il y a lieu de faire remarquer tout d'abord que les huiles essentielles, mélanges complexes de substances organiques, ne se prêtent pas à une analyse quantitative aussi exacte que les substances minérales ; toutefois, si l'on a soin de faire les dosages dans des conditions toujours identiques, on obtiendra des résultats comparables.

DOSAGE DES ÉTHERS

Les éthers, ou sels de radicaux alkyliques, tels que l'acétate de linalyle, constituent les éléments les plus importants d'un grand nombre d'huiles essentielles ; c'est le cas notamment des essences de lavande, de menthe poivrée et de wintergreen.

On dose les éthers par saponification ; c'est ainsi qu'on opère pour le dosage de l'acétate de linalyle dans les essences de bergamote et de lavande, du salicylate de méthyle dans l'essence de gaulthérie. On opère comme suit : dans un flacon d'une capacité de 150 à 250 centimètres cubes, on met une quantité soigneusement pesée d'essence, soit de 1 à 5 grammes suivant sa teneur en éthers, on y

ajoute 10 à 25 centimètres cubes de potasse alcoolique 1/2 normale, et on fait bouillir au bain-marie pendant une à deux heures sous réfrigérant à reflux. Puis on étend d'eau et l'on dose la potasse en excès par titration avec l'acide sulfurique 1/2 normal, en se servant de la phtaléine de phénol comme indicateur. Dans un essai à blanc, on dose

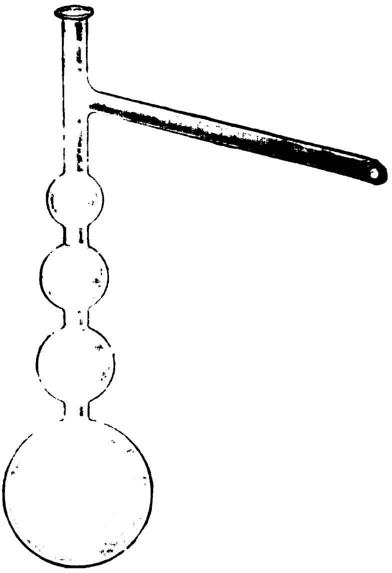


Fig. 37.

de la même manière la potasse contenue dans un volume de la solution alcaline égal à celui qu'on a employé pour la saponification des éthers. La différence obtenue dans les deux titrages donne le poids de la potasse exigée par la saponification. De ce poids de potasse on passe facilement à la proportion de n'importe quel éther au moyen de la formule

$$x = \frac{M \times N}{10\,P}$$

où x est la proportion centésimale de l'éther, M le poids moléculaire de l'essence, N le nombre de centimètres cubes

de solution de potasse *normale* exigé par la saponification de l'éther et P le poids en grammes de l'essence employée.

Pour le bornéol, le géraniol, le menthol, le linalol et le terpinéol on n'obtient des résultats satisfaisants qu'en opérant toujours dans des conditions identiques.

On reconnaît l'éther salicylique par la réaction produite par le chlorure de fer. Si l'essence accuse une fluorescence bleue, celle-ci est toujours produite par l'éther de l'acide anthranilique ou méthylanthranilméthylique. On ne réussit que rarement à obtenir les éthers par la distillation fractionnée. Il est facile d'isoler le salicylate de méthyle de l'essence de gaulthérie parce que le gaulthérylène, seul composant qui l'accompagne, bout à une température beaucoup plus basse. On isole l'éther de l'acide anthranilique en se fondant sur ses propriétés basiques. A 1/2 centimètre cube de l'essence, on ajoute 1 centimètre cube d'un mélange refroidi, composé de 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré et de 5 à 6 centimètres cubes d'éther. Si l'essence contient plus de 1 °/₀ d'éther, comme l'essence de néroli par exemple, il se précipite sous forme de sulfate qu'on lave à l'alcool et à l'éther et qu'on décompose par une solution de soude.

DOSAGE DES ALCOOLS LIBRES

Beaucoup d'essences contiennent des alcools libres tels que le géraniol et le linalol. Le seul procédé pratique de dosage de ces alcools consiste à les convertir en leurs éthers acétiques et à saponifier ensuite ceux-ci de la manière que nous venons d'indiquer. On effectue l'acétylation en faisant bouillir, sous réfrigérant à reflux, 10 à 20 grammes de l'essence pendant une ou deux heures, avec un égal poids d'acide acétique anhydre et 1 à 2 grammes d'acétate de sodium fondu. Lorsque le liquide est refroidi, on le dilue avec de l'eau et on chauffe au bain-marie pendant quelques heures pour détruire l'anhydride en excès. On décante

l'huile qui surnage, on la lave à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage soit absolument neutre, et on la déshydrate en la faisant digérer avec du sulfate de sodium calciné. Sur une partie de l'essence acétylée on détermine ensuite l'indice de saponification de la manière décrite plus haut. Il est facile de calculer la proportion d'éther contenue dans l'essence acétylée, mais le calcul est plus compliqué pour passer du pourcentage de l'éther au pourcentage de l'alcool libre contenu dans l'essence. On se sert de la formule suivante :

$$x = \frac{N \times M}{10\,(P - 0{,}042\,N)}$$

où x est la proportion centésimale de l'alcool contenu dans l'essence primitive, M son poids moléculaire, N le nombre de centimètres cubes de potasse normale employée, P le poids de l'essence acétylée. On a introduit le facteur 0,042 N à cause de l'augmentation de poids due à l'acétylation. Mais, cette formule n'est exacte que si l'essence ne contient pas d'éthers.

Lorsqu'elle renferme à la fois des éthers et des alcools, la meilleure méthode à employer est la suivante :

1° Doser les éthers contenus dans l'essence par saponification, en opérant sur une petite quantité ;

2° Saponifier environ 20 grammes de l'essence et décanter l'huile ainsi obtenue qui contient alors tous les alcools à l'état libre ;

3° Doser l'alcool total de 2° par éthérification suivant le procédé décrit plus haut ;

4° Calculer l'alcool total de l'essence primitive d'après 3°, en tenant compte de la perte de poids que la saponification a fait éprouver à 1° ;

5° Retrancher le chiffre de l'alcool existant sous forme d'éthers du chiffre d'alcool total ; on a ainsi la quantité d'alcool libre.

Dans ces dosages, on calcule tous les éthers et tous les

alcools en leur assignant la même formule ; on exprime le résultat, par exemple en acétate de menthyle, bien qu'en réalité l'essence puisse contenir également de petites quantités de propionate et de butyrate correspondants, mais qu'il est impossible de doser à part.

PROCÉDÉS DE SÉPARATION DES ALCOOLS DES ESSENCES

Pour isoler un alcool d'une essence, il faut avant tout soumettre celle-ci à un fractionnement soigné.

1° La méthode la plus simple pour obtenir à l'état pur l'alcool contenu dans une essence consiste à le mélanger avec des matières inertes. Comme exemple, nous citerons l'extraction du linalol de l'essence de cananga. La fraction qui distille entre 170 et 210° de l'essence préalablement saponifiée est traitée en solution éthérique par du fil de sodium pour combiner le linalol. On élimine ensuite les éléments volatils par distillation dans le vide et, du résidu du linalol sodique, on extrait l'alcool par distillation à la vapeur (Reychler, *Bull. Soc. chim.*, 13, 140).

2° Un autre procédé consiste à transformer les alcools en éthers peu volatils. Exemple : l'extraction du menthol. La fraction qui le contient est chauffée avec de l'anhydride benzoïque ou de l'acide stéarique. Les éthers du menthol, fondant à 54°,5, respectivement à 39°, sont difficilement entraînés par la vapeur d'eau, tandis que les autres éléments du mélange passent facilement avec elle.

3° Les mélanges d'alcools, de terpènes et de camphres sont traités par le sodium et le chlorure d'un acide (butyrylique, valérylique ou benzoylique) ou encore par le chlorure benzylique. On obtient des éthers que l'on isole par fractionnement ou par distillation à la vapeur et qu'on saponifie ensuite de nouveau avec la potasse alcoolique.

4° Les éthers acides des alcools sont solubles dans les alcalis, contrairement à ce qui a lieu pour les autres élé-

ments des essences. On a basé sur cette propriété une méthode d'une application générale, qui permet de supprimer l'emploi d'acides forts et de températures élevées et qui exclut avec certitude toute décomposition. L'anhydride d'un acide bibasique (phtalique, succinique, camphorique) agit sur l'alcoolat de sodium d'après l'équation suivante :

$$R - ONa + x\left\langle\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}\right\rangle O = x\left\langle\begin{matrix}CO - ONa \\ OR\end{matrix}\right.$$

On fait d'abord dissoudre dans l'alcool (par exemple le linalol) du fil fin de sodium et on fait en sorte d'éliminer aussi rapidement que possible, au moyen d'une pompe à air, l'hydrogène qui se dégage. Il n'est pas nécessaire de chauffer ; cependant, il est parfois utile de le faire. L'alcoolat de sodium se sépare le plus souvent sous forme d'une masse gélatineuse ou pulvérulente. On l'élimine à la trompe ou, quand il s'agit du linalol, on le sépare par distillation dans le vide, des éléments non attaqués qui y sont mélangés. On le dissout dans l'éther et on le traite par une quantité équivalente d'un acide anhydre, on abandonne le mélange à lui-même à la température de la chambre : la réaction est achevée au bout de quelques jours. L'éthylate de sodium est ensuite dissous dans l'eau, tandis que les impuretés, l'alcool inattaqué et l'anhydride en excès, restent dans l'éther. On peut précipiter le sel de sodium de sa solution par une addition de lessive de soude concentrée ou le transformer en son éther acide libre d'après la méthode connue. Dans ce procédé cependant, les réactions ne s'effectuent pas avec une exactitude suffisante.

Lorsque le chauffage n'est pas nuisible, on simplifie le procédé en chauffant directement avec l'acide anhydre l'essence diluée dans du benzol. Cette méthode a été brevetée pour l'extraction du réuniol de l'essence de géranium de la Réunion (Brev. all. 93538 et 96850). L'essence préalable-

ment saponifiée est chauffée avec l'anhydride camphorique à 140° ; on la traite ensuite par un courant de vapeur qui n'entraîne pas l'éther acide de camphre. Pour empêcher que l'éther n'englobe de l'essence non transformée, on verse goutte à goutte dans le mélange de la lessive alcaline pendant la distillation, afin de le mettre en solution. Il est clair qu'on peut en éliminer également les éléments étrangers par extraction avec l'éther ou le chloroforme. Chauffé avec l'anhydride phtalique, le géraniol se décompose, le linalol ne réagit pas sur l'anhydride à une douce température, tandis que le citronnellol réagit normalement. Pour isoler le bornéol d'un mélange de camphre par l'anhydride succinique on procède exactement de la manière que nous venons d'indiquer (48 heures à 140°) (Haller, *Comptes r.*, 108, 1308).

5° Certains alcools, tels que le géraniol et l'alcool phényléthylique, semblables en cela à l'alcool ordinaire, forment avec le chlorure de calcium ou de lithium des doubles liaisons peu stables qui permettent de les séparer des autres substances. Cette propriété a été découverte par Jacobsen. On mélange parties égales d'essence et de chlorure de calcium réduit en poudre impalpable, on broie la masse solide, refroidie, avec de l'éther, du benzol ou de l'éther de pétrole à point d'ébullition peu élevé, et on la lave à fond sur le filtre avec un de ces dissolvants. Le produit d'addition est décomposé par l'eau, et le géraniol obtenu est alors parfaitement pur.

6° Pour séparer les alcools des aldéhydes et des cétones on procède comme suit. On élimine les aldéhydes par agitation avec une solution de bisulfite de sodium (procédé employé pour séparer le géraniol du citral) (Bertram et Gildemeister) et on transforme les cétones en oximes. Pour séparer le menthol d'un mélange de menthol et de menthone (23 parties), on dissout le mélange dans 3 parties d'alcool et on le chauffe pendant 15 minutes au bain-marie bouillant avec de l'hydrochlorate d'hydroxylamine (15 par-

ties) et du bicarbonate de sodium (24 parties). On traite par l'éther, et du résidu de ce dernier on extrait l'oxime par agitation avec de l'acide sulfurique dilué ($d = 1,17$). Le menthol ainsi obtenu est pur et se solidifie immédiatement.

Les aldéhydes peu stables (citral) sont décomposés par les alcalis, tandis que les alcools (géraniol) qui les accompagnent restent intacts.

7° Les alcools aromatiques peuvent être séparés d'un mélange au moyen d'une lessive de soude à 5 %. Ce procédé est appliqué à l'extraction de l'alcool phényléthylique de l'eau de distillation de l'essence de roses allemande.

8° Dans certains cas, on a recours aux combinaisons que donne l'iodure de méthylmagnésium pour séparer les alcools d'un mélange de corps inertes, vu que les doubles liaisons sont souvent cristallisables.

Les méthodes que nous venons d'indiquer permettent d'isoler les alcools d'un mélange d'autres corps dans tous les cas qui se présentent dans la pratique. Mais pour séparer les différents alcools les uns des autres, il faut avoir recours à des méthodes plus compliquées. Seul le géraniol est facile à séparer des autres alcools terpéniques, par sa combinaison $CaCl^2$, pourvu toutefois, qu'il forme au minimum 25 % du mélange. On réussit souvent à isoler un alcool en détruisant ceux qui l'accompagnent. Le citronnellol, par exemple, mis en ébullition avec 2 volumes d'acide formique, forme un éther composé, tandis que les autres alcools terpéniques sont décomposés ou rendus anhydres. Cette réaction s'effectue d'une manière strictement quantitative. Elle permet de même de séparer l'alcool phénylpropylique, très stable, de l'alcool cinnamique. Si l'on chauffe à 200° un mélange de citronnellol et de géraniol avec l'anhydride phtalique, le premier de ces alcools se transforme en un éther acide, tandis que le géraniol se décompose ; celui-ci se décompose également si on traite le mélange avec du trichlorure de phospore, tandis que le citronnellol se trans-

forme en un dérivé chloré de l'acide phosphorique dont il est facile de l'isoler en le régénérant. Pour obtenir l'un et l'autre de ces alcools, on refroidit leurs phtalates libres dans une solution de ligroïne à — 5° : l'acide géranylique seul se précipite alors en quantité théorique (J. Flateau et H. Labbé, *Comptes r.*, 126, 1725).

On extrait le linalol de préférence de l'essence de linaloé par le fractionnement (point d'ébullition 190 à 195°, point de fusion de la phényluréthane 65 à 66°) ; le géraniol de l'essence de citronnelle, de géranium, de lemongrass, de palmarosa au moyen du chlorure de calcium, en l'identifiant au moyen de sa phényluréthane fondant à 82°,2 ou de son phtalate fondant à 47° ; le citronnellol des essences de géranium, en l'identifiant par sa transformation en citronnellal.

Le bornéol droit forme le camphre de Bornéo, extrait de *Dryobanalops camphora* ; sa phényluréthane fond à 138-139°, son éther acétique à 29°. Le menthol gauche, qui est le constituant principal de l'essence de menthe, peut être isolé facilement de celle-ci par cristallisation au froid. Sa phényluréthane fond à 111-112°, son éther benzoïque à 54°,5.

DOSAGE DES ALDÉHYDES

Les aldéhydes sont les substances odorantes les plus intéressantes. Leurs réactions permettent de les déceler de différentes manières et de les caractériser par la formation d'un grand nombre de dérivés. Elles sont par elles-mêmes insolubles dans l'alcool, ou à peu près, mais elles se combinent aisément avec certains corps inorganiques pour former des composés solubles. C'est sur cette propriété que sont basés les procédés quantitatifs d'absorption dont on fait un fréquent usage dans l'analyse des huiles essentielles.

Le dosage des aldéhydes est le plus souvent très simple. On les sépare des corps étrangers au moyen d'une solution de bisulfite ; les aldéhydes se révèlent généralement d'une manière très nette par leur odeur particulière, même lorsqu'on opère sur une quantité d'essence très faible. Prenons comme exemple le dosage de l'aldéhyde cinnamique dans l'essence de cannelle. On opère comme suit :

On met 5 à 10 centimètres cubes d'essence de cannelle exactement mesurés dans un flacon d'une contenance d'environ 200 centimètres cubes, muni d'un long col gradué en dixièmes de centimètre cube (tube à cassia de Schimmel), on y ajoute un excès d'une solution chaude et presque saturée de bisulfite de sodium (dans le cas de l'essence de girofle, c'est une solution aqueuse de potasse), on agite vivement le mélange et on le laisse reposer pendant quelque temps. On ajoute ensuite de l'eau de manière à presque remplir le flacon et on l'abandonne à lui-même au bain-marie jusqu'à ce que les cristaux qui ont pu se former se soient dissous, et que la couche huileuse formée par l'essence non absorbée monte à la surface. On ajoute encore de l'eau chaude avec précaution, de manière à faire monter la couche huileuse dans le col gradué, et on lit le volume qu'elle occupe. La diminution de volume observée correspond à la teneur de l'essence en aldéhyde.

Il y a ici deux points à noter. D'abord la température à laquelle on a mesuré l'essence et celle à laquelle on mesure le résidu huileux doivent être identiques. Ensuite, pour passer des volumes aux poids, il est nécessaire de connaître la densité de l'essence et du résidu non absorbé. Ce dernier peut être séparé et pesé, mais les avantages que présente cette manière de faire sont plus que contre-balancés par la perte de poids que subit le résidu lorsqu'on le débarrasse des dernières traces d'eau.

Il ne faut pas oublier que les opérations que nous venons d'indiquer ne donnent que des résultats approxima-

tifs. Lorsqu'on saponifie des éthers, par exemple, une certaine quantité de potasse agit sur des corps qui ne sont pas des éthers, mais qui sont susceptibles de subir l'action d'un corps aussi énergique que l'est l'alcali caustique. Or, on admet que toute la potasse qui a disparu a servi à saponifier les éthers ; par suite, le chiffre trouvé pour ceux-ci sera un peu trop élevé. L'action de l'anhydride acétique est également très énergique, et il y a peut-être très peu de cas où la réaction s'effectue dans les conditions de simplicité théorique qui servent de base aux calculs.

De plus, dans les opérations d'absorption, il y a des erreurs dues, soit à des réactions secondaires, comme dans le cas du dosage du citral par une solution de bisulfite de sodium, soit à l'absorption incomplète du corps absorbable, soit enfin à l'absorption de petites quantités des corps considérés comme non absorbables. Dans le cas de l'essence de girofle, où l'on dose l'eugénol par absorption au moyen de potasse caustique, si l'on décante la solution du dérivé potassique de l'eugénol et si on reprend l'eugénol par l'éther, on obtient de petites quantités d'un sesquiterpène, le caryophyllène, qui ont été dissoutes par la solution potassique d'eugénol.

Si nous attirons l'attention du lecteur sur ces faits, ce n'est nullement pour déprécier la méthode, qui est une des plus importantes parmi celles qu'on emploie pour l'examen des huiles essentielles, mais pour faire bien comprendre que le dosage du citral, par exemple, dans l'essence de lemongrass, ou du santatol dans l'essence de bois de santal, n'est pas aussi précis que le dosage de la plupart des corps inorganiques où l'on arrive souvent à des approximations de 0,01 %.

Le dosage des aldéhydes est un peu plus compliqué lorsqu'on se trouve en présence d'un mélange de plusieurs aldéhydes ou d'aldéhydes et de cétones ; il est alors nécessaire d'en préparer un dérivé cristallisable. Cette opération

est facilitée par la propriété que possèdent certains réactifs d'agir sur les aldéhydes et de ne pas agir sur les cétones. Les réactions qui servent à identifier les aldéhydes peuvent être divisées en deux classes : le groupe aldéhyde est condensé ou avec un dérivé de l'ammoniaque (hydroxylamine ou hydrazine) ou avec un dérivé du méthane ; dans l'un et l'autre cas il se produit une séparation d'eau. Les réactions du premier ordre aboutissent à la formation d'oximes ou d'hydrazones ; celles du deuxième ordre donnent lieu à la formation de produits de condensation les plus variés, parmi lesquels les acides β-naphtocinchoniniques sont les plus importants.

Réactions du premier groupe. — *a*) Les aldéhydes sont traitées par l'hydroxylamine. On procède comme suit : on fait dissoudre l'aldéhyde dans le triple ou le quintuple de son volume d'alcool à 90 %, puis on y ajoute du chlorhydrate d'hydroxylamine en dépassant un peu la quantité théorique, et une quantité équivalente de bicarbonate de sodium. On abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures ou bien on le chauffe pendant quelques heures à la température de 50 à 60° et on précipite l'oxime par une addition d'eau. La benzaldoxime fond à 37°, la triméthylbenzaldoxime à 127°, la cuminaldoxime à 58°, la phénylacétaldoxime à 97-98, la cinnamaldoxime à 138°,5, l'hydrocinnamaldoxime à 93-94°,5, la furfuraldoxime à 89°, la phénoxypropionaldoxime à 110°, la p-crésoxyacétaldoxime à 99°, les o-, m- et p-crésoxypropionaldoximes à 113-114°, à 103° et à 90-91° respectivement, la p-éthylphénoxyacétaldoxime à 104°, la salicylaldoxime à 57°, l'anisaldoxime à 64°, la vanillinaldoxime à 117°, la pipéronaldoxime à 104°. La citralaldoxime bout à 143-145° sous une pression de 12 millimètres.

b) Les aldéhydes sont condensées avec la phénylhydrazine. La réaction est tellement violente qu'il est nécessaire de diluer l'essence dans l'alcool. La benzalphénylhydra-

zone fond à 156°, la phénylhydrazone du cuminol fond à 127-129°, celle de la phénylacétaldéhyde à 58°, celle de l'aldéhyde salicylique à 142-143°, celle de l'aldéhyde anisique à 120-121°, celle de la vanilline à 105°, celle du piperonal à 102-103°, celle du furfurol à 97-98°, cellesdes aldéhydes o-, m- et p-homosalicyliques respectivement à 97, 136, et 149°.

c) La semicarbazide $H^2Az - AzH - COAzH^2$ donne des semicarbazones $x - CH = Az - AzH - CO\ AzH^2$. Mais, comme elles existent souvent sous plusieurs formes, qui sont probablement isomères, elles ne sont pas toujours caractéristiques. On dilue l'aldéhyde avec de l'alcool ou de l'acide acétique glacial et on l'additionne de dichlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. La semicarbazone se précipite à l'état cristallisé. Prenons comme exemple la semicarbazone du citral : On mélange 5 parties de citral avec 30 parties d'acide acétique glacial et 4 parties d'une solution concentrée de dichlorhydrate de semicarbazide. Il se sépare d'abord une combinaison fondant à 164° (après une série de cristallisations dans l'alcool méthylique), et de l'eau-mère un isomère fondant à 171°. Un mélange des deux corps fond entre 130 et 171°. Ils correspondent aux citrals *a* et *b* de Tiemann.

La semicarbazone du citronnellal fond à 84° ; les semicarbazones des α et β cyclocitrals fondent respectivement à 260° et à 166-167°, les semicarbazones des aldéhydes o-, m- et p-homosalicyliques fondent respectivement à 241, 210 et 238°, etc.

d) La semioxamazide $AzH^2 - CO - CO - AzH - AzH^2$, fondant à 220-221°, peut servir dans certains cas pour identifier les aldéhydes. Mais les points de fusion des dérivés sont le plus souvent trop élevés pour fournir un moyen sûr d'identification. On la prépare en agitant l'aldéhyde avec le réactif chauffé à 30°. La semioxamazide de la benzaldéhyde fond à 264°, celle de l'aldéhyde cinnamique à 274°, celle de l'aldéhyde salicylique à 255°, celle du citral à 190-191°,

celle du furfurol à 264° environ. Tous ces corps sont décomposés en leurs éléments par chauffage avec des acides dilués.

e) Les thiosemicarbazones des aldéhydes, X — CH = Az — AzH — CS — AzH^2 donnent avec les métaux lourds des sels dont on peut facilement régénérer les aldéhydes. Les sels de mercure sont cristallisés et solubles dans l'eau chaude ; les sels de cuivre et d'argent sont amorphes et insolubles. Les sels d'argent peuvent être séchés sans se décomposer, mais ils doivent être placés autant que possible à l'abri de la lumière. On met les sels en suspension dans l'alcool ou dans l'éther et on les décompose par l'acide chlorhydrique ou par le sulfure d'hydrogène. La thiosemicarbazone du citral fond à 107-108°, celle du citronnellal (en suspension dans la ligroïne ou l'alcool) à 54-55°, celle de la benzaldéhyde à 160°, celle de l'aldéhyde salicylique à 231°, celle de l'aldéhyde cinnamique à 123°, celle de la vanilline à 196-197°, celle du piperonal (en suspension dans l'alcool à 50 °/₀) à 185°, et celle de l'isopropylphénoxyacétaldéhyde à 95°.

Réactions du deuxième groupe. — *a*) Une réaction spécifique des aldéhydes est leur condensation avec la β-naphthylamine et l'acide pyrotartrique en acides α-alkyl-β-naphtocinchoniniques. Elle s'effectue d'après la formule :

$$X - CHO + CH^3 - CO - CO^2H + C^{10}H^7 - AzH^2 =$$

$$2H^2O + 2H + C^{10}H^6 \begin{cases} Az = C - X \\ \quad\quad\ | \\ C = CH \\ | \\ CO^2H \end{cases}$$

et permet de déceler les moindres quantités d'aldéhydes et de les isoler à l'état pur d'un mélange. Les produits de condensation fournis par d'autres bases sont moins caractéristiques. On fait dissoudre dans l'alcool des quantités équimoléculaires d'acide pyrotartrique, d'aldéhyde (ou quantité suffisante de l'essence qui la contient) et de β-naphthyla-

mine et on fait bouillir le mélange pendant environ trois heures sous réfrigérant à reflux. L'acide cristallise ensuite au refroidissement. On le lave à l'éther. Dans certains cas, il vaut mieux le dissoudre dans l'ammoniaque diluée, de le débarrasser des matières inertes et de le régénérer ensuite au moyen des acides. L'acide pyrotartrique ne doit jamais être employé en excès, parce qu'alors il réagit seul sur la β-naphthylamine en séparant de l'acétaldéhyde ; il fournit l'acide α-méthyle-β-naphtocinchoninique. Les acides naphtocinchoniniques sont peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, plus solubles dans l'alcool bouillant. Leurs chlorhydrates cristallisent bien dans un mélange chaud d'alcool et d'acide chlorhydrique concentré. Ils sont colorés en jaune citron et très faciles à décomposer. L'acide naphtocinchoninique de l'aldéhyde n-octylique fond à 234°, celui de l'aldéhyde nonylique à 234°, celui de l'aldéhyde n-décylique à 237°, celui du citral à 197°, celui du citronnellal à 235°, celui du menthocitronnellal à 214-215°, celui de la benzaldéhyde à 296°, celui de l'aldéhyde cinnamique à 305°, celui du furfurol à 275° (gros cristaux incolores), celui de l'aldéhyde anisique à 283° (cristaux prismatiques incolores), celui du cuminol à 255° (cristaux jaunes), celui de la vanilline à 288° (cristaux prismatiques, jaune citron), celui du pipéronal à 292° (cristaux jaunes, petits).

Le citronnellal est difficile à déceler quand il se trouve concurremment avec le citral dans les essences. On n'obtient des résultats sûrs qu'autant que le mélange contienne au moins 10 % du premier. La netteté de la réaction est influencée par ce fait que, à côté de l'acide citral-β-naphtocinchoninique cristallise en même temps l'acide β-méthylnaphtocinchoninique fondant à 310° et son naphtalide fondant à 230-232° ; enfin, le rendement en citral combiné n'atteint que 50 % du rendement théorique.

b) La condensation des aldéhydes avec l'acide cyanacétique s'effectue avec plus de netteté ; elle peut être appliquée

plus spécialement pour l'identification du citral et du citronnellal. On agite 5 grammes de l'aldéhyde avec 2 gr. 75 d'acide cyanacétique et une solution à 10 % de 2 molécules NaOH en ayant soin de refroidir le mélange ; on l'acidifie ensuite et on extrait l'acide citrylidènecyanacétique ou l'acide citronnellidénecyanacétique par agitation avec l'éther. Le premier forme des cristaux jaunes (dans un mélange de benzol et de ligroïne) fondant à 122°, le second (dans le benzol) forme des tablettes fondant à 137-138°.

c) Les aldéhydes donnent, en outre, des réactions avec l'éther malonique, avec la diméthylhydrorésorcine et avec la 1-phényl-3-méthylpyrazolone. Les produits de réaction de ces substances peuvent servir, dans certains cas, à doser les aldéhydes.

La combinaison de la phénylméthylpyrazolone avec la benzaldéhyde, qu'on obtient en mélangeant les deux éléments et chauffant le mélange,

$$\begin{array}{c} C = CH - C^6H^5 \\ CH^3 - C \langle \quad \rangle CO \\ Az - Az - C^6H^5 \end{array}$$

fond à 106-107° ; celle formée avec l'aldéhyde cinnamique fond à 159°, celle de l'aldéhyde anisique à 130°, celle du cuminol à 160°, celle de la vanilline à 174°, celle du pipéronal à 166-167°, celle du furfurol à 111-112°.

EXTRACTION DES ALDÉHYDES

L'extraction des aldéhydes des huiles essentielles et autres produits naturels ne présente aucune difficulté. On agite l'essence ou l'extrait végétal avec une solution de bisulfite de sodium. S'il se sépare une combinaison bisulfitique peu soluble, on la sépare au moyen de la trompe, on la lave soigneusement à l'alcool et à l'éther et on la décom-

pose en la chauffant à feu doux avec des acides, des alcalis ou des carbonates alcalins. S'il ne se sépare pas de combinaison cristallisée, on traite la solution de bisulfite par l'éther pour en éliminer les matières non aldéhydiques, puis on la décompose comme ci-dessus. Il faudra bien tenir compte du point suivant : l'agitation de l'essence avec la solution de bisulfite doit être renouvelée plusieurs fois si l'on veut obtenir toute l'aldéhyde. L'addition d'un peu d'alcool facilite la réaction, qui exige parfois un temps très long. Certaines combinaisons bisulfitiques sont très solubles dans l'alcool, mais insolubles dans une solution concentrée de $NaHSO^3$ en excès. Les aldéhydes à double liaison en chaîne ouverte, comme l'aldéhyde cinnamique, le citral et le citronnellal, fixent $NaHSO^3$ à la double liaison et donnent dans certaines conditions des acides sulfoniques dont il est impossible de régénérer l'aldéhyde. Ainsi, l'aldéhyde cinnamique donne à froid la combinaison normale

$$C^6H^5 - CH = CH - CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO^3Na, \end{matrix}$$

tandis qu'à chaud elle donne

$$C^6H^5 - C^2H^3\,(SO^3Na) - CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO^3Na. \end{matrix}$$

Cette dernière sépare l'aldéhyde par chauffage avec des alcalis. Avec les acides, au contraire, on obtient l'acide cinnamaldéhydsulfonique non décomposable.

Il en est de même pour le citral. Si on laisse sa combinaison bisulfitique, normale, peu soluble

$$C^9H^{15} - CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO^3Na \end{matrix}$$

en contact prolongé avec une solution de bisulfite en excès, elle se dissout. Le sel Na de l'acide sulfonique

formé, $C^{10}H^{17}(SO^3Na)^2CHO$ régénère l'aldéhyde en présence d'alcali (non de carbonate alcalin). En chauffant la combinaison normale avec de l'eau on obtient un acide dihydrosulfonique non décomposable.

Le citronnellal donne lieu à des phénomènes analogues. L'acide sulfureux libre isomérise le citronnellal. Il faut donc, en isolant les deux aldéhydes oléfiniques, éviter d'ajouter du SO^2 en excès, refroidir le mélange pendant la réaction et décomposer immédiatement les combinaisons cristallisées de $NaHSO^3$.

La méthode que nous venons de décrire est appliquée pour extraire de l'aldéhyde cuminique de l'essence de carvi, l'aldéhyde salicylique des essences des plantes du genre *spiræa*, l'aldéhyde cinnamique des essences de cannelle de Chine et de Ceylan, la vanilline de l'extrait éthérique des gousses de vanille.

Le cas peut se présenter où l'on ait à extraire d'une seule et même essence plusieurs aldéhydes, ou des aldéhydes et des cétones et de les isoler les unes des autres. On procède comme suit.

Séparation du citral et du citronnellal. — 40 grammes de citral et 10 grammes de citronnellal sont agités pendant 6 heures avec une solution composée de 350 grammes de sulfite de sodium et 125 grammes de bicarbonate de sodium. Le mélange précipite 14 grammes de bisulfite sodique de citronnellal, soit 84 % de la quantité théorique. Le filtrat est décomposé avec une lessive de soude et fournit les 95 0/0 de l'autre aldéhyde.

Séparation du citral, du citronnellal, de la méthylheptenone et de corps inertes. — On retire le citral en agitant le mélange avec une solution de sulfite de sodium à 10 % et y ajoutant NaH CO^3. On ajoute au filtrat une solution de 350 grammes de sulfite de sodium et 62 gr. 5 de bicarbonate de sodium dans 1000 parties d'eau : il sépare alors tout le citronnellal sous forme de combinaison normale de $NaHSO^3$.

On transforme ensuite la méthyleptenone en double combinaison au moyen d'une solution de bisulfite de sodium du commerce et on l'extrait à l'état cristallisé.

Le citral, qu'il soit extrait d'une essence ou préparé synthétiquement, se compose de deux modifications stéréoisomères *a* et *b* (Tiemann. *Ber.*,33, 877). Les deux semicarbazones correspondantes fondent à 164° (*a*) et à 171° (*b*); les deux dérivés formés avec l'acide cyanacétique fondent à 122° et 94° et enfin leurs oximes fondent l'un à 143-145° (point d'ébullition 12°) et l'autre à 136-138° (point d'ébullition 11°). Les deux citrals peuvent être transformés par oxydation en acétone et acide lévulique, et par ébullition avec une solution de potasse ils peuvent être scindés en acétaldéhyde et en méthylhepténone; ils se comportent d'ailleurs tous deux de la même manière avec le bisulfite.

DOSAGE DES CÉTONES

Les cétones occupent une place importante parmi les substances odorantes. L'odeur de menthe et celle de camphre sont celles que l'on rencontre le plus fréquemment chez les corps de cette catégorie. On peut affirmer que les cétones à parfum agréable sont très rares; en réalité, celles à 13 atomes de carbone et plus sont les seules qui aient un parfum vraiment agréable.

Pour déceler les cétones on se sert du formiate d'ammonium (Leuckart). On chauffe à 220-230° la fraction contenant la cétone après l'avoir additionnée du formiate. Si après saponification de l'essence on trouve une base dans le produit de la réaction, c'est une preuve qu'elle contient une cétone. C'est ainsi, par exemple, que Wallach a trouvé la thuyone dans l'essence de thuya.

a) Pour identifier les cétones, on ne se sert que des dérivés azotés (de condensation) surtout des oximes, des semi-

carbazones et des p-bromphénylhydrazones. Comme exemple de la préparation de l'oxime, nous choisirons en premier lieu l'oxime du camphre. D'après Beckmann, on fait dissoudre 20 parties de camphre dans 2,5 fois la même quantité d'alcool à 90 °/₀, on y ajoute 12 parties de chlorhydrate d'hydroxylamine et du bicarbonate de sodium en léger excès sur la quantité calculée, et on fait bouillir jusqu'à ce qu'on obtienne une solution parfaite avec de l'acide sulfurique dilué.

La méthode de Béhal (*Bull. Soc. chim.*, 13,835) donne également de bons résultats. On fait bouillir pendant 6 heures un mélange de 1150 grammes de camphre, 500 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine et 500 grammes d'oxyde de zinc avec 2 kilogrammes d'alcool à 95 °/₀ et on filtre à chaud.

Oxime de la fenchone (*Wallach*). — On fait dissoudre 5 grammes de fenchone dans 80 centimètres cubes d'alccol et on y ajoute une solution de 11 grammes de chlorydrate d'hydroxylamine et de 6 grammes de carbonate de potassium dans 11 grammes d'eau chaude. On fait évaporer l'alcool lentement et au bout d'un ou deux jours, l'oxime cristallise.

Oxime de la carvone (*Beckmann*). — On fait dissoudre 50 grammes de carvone dans 250 centimètres cubes d'alcool, puis on mélange d'abord avec une solution chaude de 50 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 50 grammes d'eau, ensuite avec une solution de 50 grammes d'hydrate de potasse dans 40 grammes d'eau. Après refroidissement, on précipite l'oxime par une addition d'eau et le fait cristalliser dans l'alcool en y ajoutant un peu d'éther.

Thuyone. — Pour obtenir son oxime à l'état pur solide, il faut tout d'abord la purifier au moyen de sa combinaison bisulfitique ; dans le même but, l'oxime de la pulégone doit être d'abord distillée à la vapeur.

L'oxime de la méthylnonylcétone fond à 45° ; l'oxime de la menthone gauche à 59° ; l'oxime du camphre à 118-119°, l'oxime de la camphone à 132°, l'oxime de la fenchone à 161°, l'oxime de la carvone à 72°, l'oxime de la thuyone à 51°,5, l'oxime de l'isothuyone à 119°, l'oxime de carvotanacétone à 91-93°, l'oxime de la pulégone à 118-119°, l'oxime de l'isocarvomenthone à 105°, l'oxime de la thuyamenthone à 95-96°, l'oxime de la jasmone à 45° et l'oxime de l'α-ionone à 89-90°.

Lorsqu'une cétone contient le groupe — C = CH — CO—, elle fixe AzH^2 — OH à la double liaison, avant que le groupe de la cétone n'entre en réaction ; ce phénomène peut parfois induire en erreur.

b) Les semicarbazones apparaissent souvent sous plusieurs modifications (stéréo) isomères qui ont des points de fusion différents ; c'est pourquoi elles ne se prêtent guère à l'identification des cétones. On mélange une solution concentrée de chlorydrate de semicarbazide avec la quantité calculée d'acétate de potassium alcoolique et avec la cétone (Ad. Bæyer, *Ber.*, 27, 1918). Par une addition d'alcool ou d'eau, on obtient une solution complète du mélange. La réaction, pour être complète, peut n'exiger que quelques minutes ou de quatre à cinq jours. Quand on dilue la solution avec de l'eau, la semicarbazone se précipite généralement sous forme de cristaux ; elle est complètement solide au bout de quelque temps, tout au plus de quelques heures. C'est par cette méthode que l'on a obtenu la plupart des semicarbazones du groupe de la carvone.

c) Les phénylhydrazones ont le plus souvent une consistance huileuse et ne peuvent dès lors pas servir pour caractériser les cétones. Il y a exception pour la carvophénylhydrazone qui fond à 123-124°. La bromphénylhydrazine, au contraire, est très recommandable, parce que sa réaction est très rapide. La bromphénylhydrazone de l'irone fond à 168 — 170°, la combinaison correspondante de l'iso-irone

fond à 161-163°, celle de l'α-ionone à 142-143° et celle de β-ionone à 116-118°. Pour les préparer, on fait dissoudre les composants dans de l'acide acétique glacial, froid et dilué. L'hydrazone se sépare au bout de quelques minutes ; on active la séparation en y ajoutant de l'eau avec précaution.

Bamberger propose d'employer la p-nitrophénylhydrazine par la recherche des cétones (et des aldéhydes), parce qu'elle est plus stable que la p-bromphénylhydrazine et que ses dérivés sont plus solubles. Mais, jusqu'à présent on ne s'est guère servi de cette méthode. On peut en dire autant de la semioxamazide et de la thiosemicarbazide. La semioxamazide du carvone fond à 187-188°, celle de la méthylhexanone à 153-154°, celle de la menthone à 177°. La thiosemicarbazide de la menthone fond à 155-157°.

Pour déceler la pseudo-ionone, Tiemann (*Ber.*, 31, 808) recommande de le transformer en son isomère l'ionone qui est facile à reconnaître.

d) Les cétones du genre de l'acétophénone possèdent la propriété de former avec l'acide o-phosphorique et l'acide arsénique des doubles combinaisons analogues à celles formées par le cinéol. Ces combinaisons sont décomposées en leurs éléments par l'eau ou l'alcool. L'o-phosphate d'acétophénone fond à 88-90°. Les cétones qui contiennent, outre le carbonyle, un groupe de méthylène, forment des produits de condensation avec les aldéhydes, et des combinaisons oxyméthyléniques avec le formiate d'amyle. Les cétones contenant le groupe $COCH^3$ sont transformées par oxydation en acides cétoniques et, quand on y ajoute une solution alcaline de brome, elles donnent du bromoforme. La carvone est la seule cétone importante qui forme avec le sulfure d'hydrogène un composé caractéristique, fondant à 187°.

EXTRACTION DES CÉTONES

L'extraction des cétones des essences ne présente pas de

difficultés. Celle du camphre est la plus simple ; on le distille à la vapeur d'eau et on l'épure par sublimation. On obtient la pulégone par fractionnement de l'essence de poley dans le vide : la fraction qui bout à 130-131° est la cétone pure, qui forme la majeure partie de l'essence. On obtient également la carvone par distillation fractionnée de l'essence de carvi.

La propriété de se combiner avec le bisulfite de sodium n'appartient généralement qu'aux cétones qui renferment le groupement $CO-CH^3$. On se base sur cette propriété pour isoler certaines cétones. C'est ainsi que l'on isole la méthylnonylcétone et la méthylheptylcétone (de l'essence de rue) en les transformant en combinaisons cristallisées de bisulfite ; on les obtient ensuite séparément par distillation fractionnée. Le même procédé permet d'extraire la méthylamylcétone de la fraction qui passe en premier lieu dans la distillation de l'essence de clous de girofle.

D'après Semmler (*Ber.*, 25, 3343), on obtient la thuyone à l'état pur, avec un rendement de 47 % de l'essence brute, en mélangeant avec une solution saturée de bisulfite de sodium, 200 grammes d'essence de tanaisie, 75 parties d'eau et 300 centimètres cubes d'alcool, agitant le mélange de temps en temps jusqu'à ce que le précipité cristallisé cesse d'augmenter, ce qui exige environ 15 jours. La pulégone (Bæyer et Heinrich, *Ber.*, 28, 652) accuse les mêmes propriétés quand elle est extraite au moyen du bisulfite que lorsqu'elle est obtenue par distillation fractionnée.

La fenchone est relativement stable ; on se base parfois sur cette propriété pour séparer cette cétone des substances inertes (anéthol) qui l'accompagnent et des cétones (thuyone). Si l'on chauffe la fraction 190-195° de l'essence de fenouil avec une quantité triple d'acide azotique concentré jusqu'à achèvement de la réaction, l'anéthol se transforme en acide anisique par oxydation, tandis que la cétone reste intacte. Il suffit alors de laver l'huile in-

changée avec une lessive de soude et de la distiller à la vapeur pour la rendre cristallisable (Wallach). Comme la thuyone, qui accompagne la fenchone dans l'essence de thuya, ne résiste pas davantage à l'action de l'acide chlorhydrique, on applique le même procédé pour extraire la fenchone de cette essence. On peut également commencer par oxyder par le permanganate la fraction de l'essence contenant la cétone, pour transformer la thuyone en acide cétonique avant de faire intervenir l'acide chlorhydrique (Wallach). Enfin, la fenchone reste inchangée encore quand on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique dilué (1 vol. H^2SO^4 + 2 vol. d'eau), tandis que la thuyone est transformée en isothuyone bouillant à 30° plus haut.

Pour épurer la carvone on se base sur la propriété singulière qu'elle possède de former un produit d'addition avec le sulfure d'hydrogène. On mélange 20 parties de la fraction correspondante de l'essence de menthe crépue ou de curomoji (celle-ci contient du carvone gauche) avec 5 parties d'alcool et une partie d'ammoniaque (0,96) et on sature avec H^2S. On fait ensuite cristalliser la combinaison dans l'alcool méthylique et on la décompose au moyen de la potasse alcoolique.

On débarrasse l'alantol de l'acide alantique anhydre qui l'accompagne par cristallisation de ce dernier au froid. On est parfois obligé de transformer la cétone qu'on veut isoler et obtenir à l'état pur un dérivé azoté, cristallisable et facile à décomposer ensuite. A cet effet, on se sert des dérivés formés avec l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, la p-bromphénylhydrazine, l'acide phénylhydrazinsulfonique et des semicarbazones. Ces dérivés sont décomposés plus facilement par les acides dilués que les oximes ; mais, comme nous l'avons déjà fait remarquer, leurs points de fusion ne sont pas assez caractéristiques pour donner une garantie de pureté.

Béhal (*Comptes-rendus*, 125, 1036) a isolé des huiles

lourdes du goudron de bois, au moyen de leurs oximes benzoyliques, des cétones parmi lesquelles une méthylcycloheptenone bouillant à 192°.

Séparation de la jasmone (Brev. all., 119 890). La fraction de l'essence de jasmin bouillant au-dessus de 100° sous une pression de 4 millimètres fournit une oxime qui est moins facilement entraînée par la vapeur que les corps qui l'accompagnent, ou que l'on obtient par agitation avec de l'acide sulfurique dilué. On la précipite de sa solution sulfatée par l'ammoniaque. La semicarbazone du jasmone ne peut être entraînée par la vapeur, contrairement à ce qui a lieu pour les éléments non combinés de l'essence. On la décompose par distillation avec la quantité théorique d'acide sulfurique.

L'acide phénylhydrazinsulfonique sert à isoler l'isoirone de l'essence extraite de la racine de *Costus* (Brev. all. 120 559).

DOSAGE DES PHÉNOLS ET DES ÉTHERS DE PHÉNOLS

Les phénols sont très répandus dans la nature ; on les extrait non seulement de certaines huiles essentielles, mais aussi en partie du mélange complexe connu sous le nom de *créosote* qu'on obtient par la distillation du hêtre.

Il est relativement facile de déceler et d'identifier les phénols libres, car après les avoir débarrassés des corps étrangers par agitation avec une lessive diluée de soude, on les reconnaît à leur odeur, par les réactions colorantes et leurs dérivés cristallisés. Les éthers de phénols se trouvent rarement sous forme de mélanges complexes. Seuls les phénols libres colorent en bleu le chlorure ferrique ; cette réaction, toutefois, comme les réactions colorantes en général, n'a pas une importance caractéristique. Disons cependant que le carvacrol, dissous dans l'alcool,

est coloré en vert par une goutte de solution de chlorure ferrique ; dans les mêmes conditions, le gaïacol se colore en vert émeraude, l'eugénol en bleu, le chavibétol en gris bleu, le chavicol en solution aqueuse en bleu, l'éther méthylique de la résorcine en violet faible. Tous les phénols ayant dans leur chaîne latérale un groupe non saturé (allylique ou propénylique) donnent avec l'acide sulfurique concentré des colorations intenses, rouges le plus souvent, diversement nuancées comme pour les coumarones. Le thymol est soluble dans un mélange d'acide acétique cristallisé et d'acide sulfurique concentré et la solution se colore en rouge violet.

Le groupe oxhydryle des phénols peut être caractérisé, comme celui des alcools, au moyen de l'iodure méthylmagnésien. Si l'on décompose la double liaison avec de l'eau, il se forme du méthane.

On réussit parfois à isoler les éthers de phénols d'une huile essentielle, par simple distillation, qu'on peut au besoin combiner avec la congélation : c'est ainsi qu'on extrait l'anéthol de l'essence d'anis ou de badiane, le safrol de l'essence de sassafras qui contient 90 °/₀ d'éther de phénol. On débarrasse les phénols libres des matières étrangères qui les accompagnent par agitation avec une solution de soude à 10 °/₀. L'essence de clous de girofle, qui en dehors de l'eugénol contient principalement des terpènes, fournit 90 °/₀ d'eugénol ; l'essence de bétel donne le phénol de bétel, l'essence de bétel de Java fournit le chavicol, l'essence d'ajowan le thymol. On peut aussi extraire ce dernier directement de l'essence par congélation à très basse température. Le carvacrol, qui forme le constituant principal de l'essence d'origan, se distingue des phénols qui l'accompagnent par le fait qu'il peut être extrait de sa solution alcaline par agitation avec l'éther. Si l'on distille par la vapeur l'essence de la racine d'arnica (*Arnica montana*), l'éther thymohydroquinone diméthylique reste dans l'alam-

nic, tandis que les autres éléments, l'isobutyrylphlorol et le méthylphlorol sont entraînables par la vapeur. L'apiol peut être isolé de l'extrait alcoolique de persil au moyen de l'éther, tandis que l'apiine reste indissoute. On extrait la myristicine de l'essence de macis par la distillation fractionnée dans le vide ; elle forme l'élément à point d'ébullition le plus élevé. L'asarone se précipite spontanément dans l'essence distillée d'asarum.

Les phénols de la créosote du goudron de hêtre constituent un mélange complexe de composés dont deux seulement, le gaïacol et le créosol, qui sont bivalents, présentent ici de l'intérêt. Pour isoler les phénols monovalents et bivalents, on emploie la baryte qui forme avec ces derniers des sels peu solubles (Brev. all., 56 003) ou l'oxyde de magnésium qui agit de la même manière que l'oxyde de baryum. Le procédé imaginé par L. Lederer permet d'obtenir la séparation d'une manière très nette (Brev. all., 94-947). On broie la créosote avec de la potasse en ajoutant un peu d'eau. Le gaïacol et le créosol forment avec le sel des produits d'addition solides, que l'eau décompose ensuite en leurs éléments. Les phénols monovalents ne réagissent pas sur le carbonate de potassium. Un grand nombre de phénols ont la propriété de se combiner avec certains sels déshydratés (chlorure de calcium et de strontium, acétates de plomb, de calcium et de sodium, benzoates de potassium et de sodium, salicylate de sodium) et de former avec eux des composés dans lesquels ils paraissent exercer le rôle de l'eau de cristallisation. On peut se baser sur cette propriété pour séparer les phénols bivalents des monovalents, pour extraire directement le gaïacol de la créosote, pour séparer le thymol du carvacrol, etc. (Brev. all., 100. 418).

CHAPITRE IX

DESCRIPTION SYSTÉMATIQUE DES HUILES ESSENTIELLES

On peut grouper les huiles essentielles de deux manières : ou bien suivant l'identité ou l'analogie de leurs éléments constitutifs, ou bien suivant la parenté des plantes à parfum. Nous avons adopté cette dernière méthode, car, comme on le verra dans le cours de l'ouvrage, les essences tirées des plantes d'une même famille contiennent le plus souvent les mêmes éléments prépondérants. Nous donnons pour chaque essence une monographie aussi complète que possible d'après les renseignements publiés a ce jour. Le tableau ci-contre donne une vue d'ensemble des familles dont les représentants figurent dans nos descriptions.

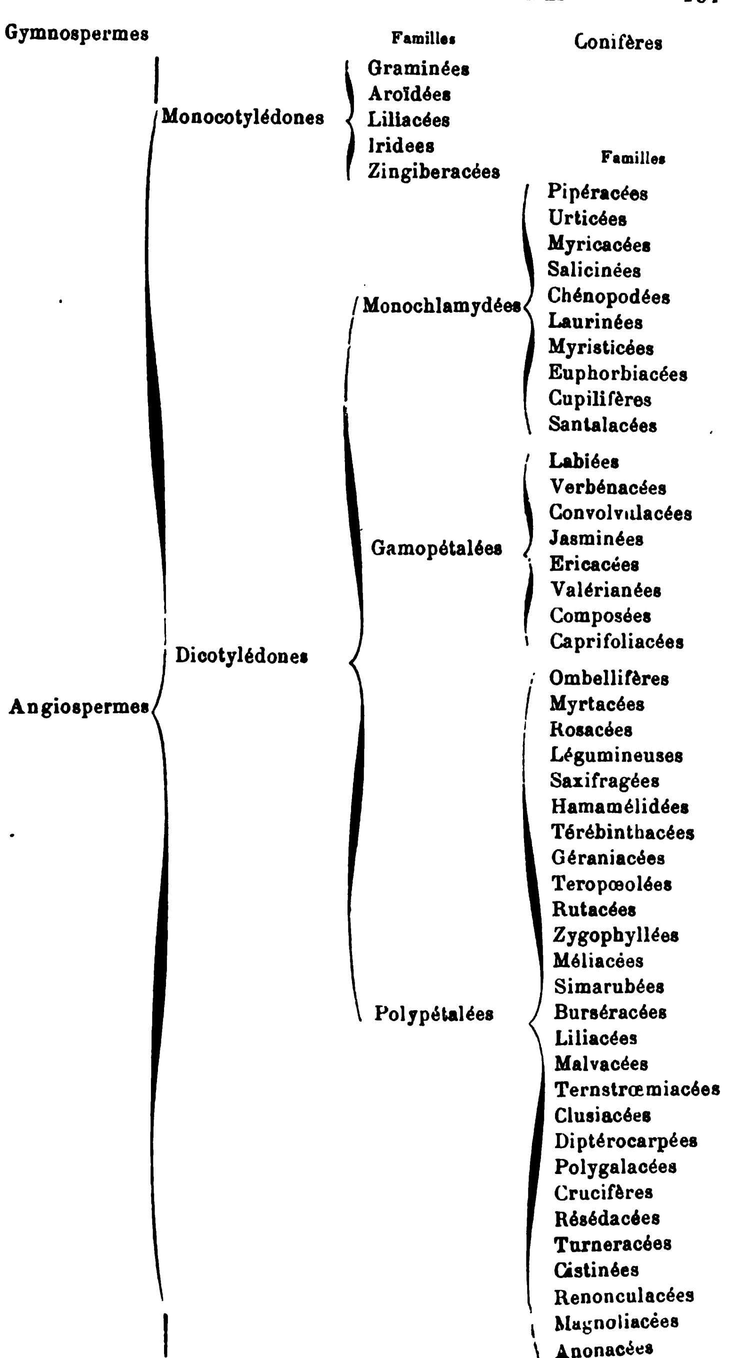
I. — GYMNOSPERMES

Parmi les nombreux genres de cette famille si répandue, les plus connus sont les pins, les sapins, les mélèzes, les cèdres, les cyprès et les genévriers. La plupart d'entre eux contiennent des huiles essentielles dans leurs feuilles, leurs fruits et leur bois.

Essences de bois

Essence de bois de cèdre. — Le bois du cèdre rouge (*Juniperus virginiana* L. (Cupressinées) renferme une essence qu'on extrait par distillation à la vapeur d'eau, de la sciure, des chutes et des copeaux provenant de la fabrication des crayons. Ces déchets renferment de 2 à 5 °/₀ d'essence.

En Amérique on extrait également l'essence de cèdre en


Gymnospermes
Familles
Conifères
Monocotylédones
Graminées
Aroïdées
Liliacées
Iridees
Zingiberacées
Familles
Monochlamydées
Pipéracées
Urticées
Myricacées
Salicinées
Chénopodées
Laurinées
Myristicées
Euphorbiacées
Cupilifères
Santalacées
Gamopétalées
Labiées
Verbénacées
Convolvulacées
Jasminées
Ericacées
Valérianées
Composées
Caprifoliacées
Dicotylédones
Angiospermes
Polypétalées
Ombellifères
Myrtacées
Rosacées
Légumineuses
Saxifragées
Hamamélidées
Térébinthacées
Géraniacées
Teropœolées
Rutacées
Zygophyllées
Méliacées
Simarubées
Burséracées
Liliacées
Malvacées
Ternstrœmiacées
Clusiacées
Diptérocarpées
Polygalacées
Crucifères
Résédacées
Turneracées
Cistinées
Renonculacées
Magnoliacées
Anonacées

condensant les vapeurs qui se dégagent des étuves de dessiccation dans les fabriques de crayons. Mais l'essence ainsi obtenue est de qualité inférieure à celle obtenue par la distillation du bois, car elle ne renferme que le composant le plus volatil, tandis que le moins volatil reste dans le bois.

La sciure du bois de cèdre entre souvent aussi dans la composition de l'encens et d'autres préparations similaires, destinées soit aux cérémonies du culte catholique, soit à des fumigations. Le *Juniperus virginiana* est très répandu en Amérique ; l'essence la plus fine provient en grande partie du cèdre de la Floride ; elle est employée pour parfumer les savons.

L'essence de bois de cèdre constitue un liquide épais, incolore ou de couleur brunâtre ; elle possède l'odeur agréable du bois de cèdre. Elle est de celles dont le temps améliore la qualité sans qu'on puisse dire exactement à quelles modifications est due cette amélioration. Elle a un poids spécifique de 0,948 à 0,960 ; son pouvoir rotatoire varie considérablement, mais il est compris entre — 25 et 40° ; son indice de réfraction est très élevé, il s'élève souvent à 1,51. Elle distille en grande partie entre 125° et 155°, et est très soluble dans l'alcool.

Les éléments connus de cette essence sont : un sesquiterpène, le cédrène $C^{15}H^{24}$, et un corps oxygéné, le cédrol $C^{15}H^{26}O$ (10 % au maximum).

Le cédrène constitue un liquide légèrement visqueux, incolore, bouillant entre 131-132° sous 10 millimètres. Traité par le brome ou par les acides chlorhydrique ou bromhydrique, il donne lieu à des combinaisons instables et peu définies. Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, il fournit une cétone $C^{15}H^{24}O$ appelée *cédrone*. Ce composé se présente sous la forme d'un liquide peu coloré, ne se combinant pas au bisulfite, mais donnant de l'iodoforme quand on le traite par de l'hypobromite de sodium et de l'iodure de potassium. Il fournit une oxime bouillant

à 175-180° sous 8 millimètres, laquelle donne un acétate distillant à 185-190° sous 9 millimètres.

Réduite en solution éthérée au moyen du sodium, la cédrone donne de l'*isocédrol,* alcool bouillant à 148-151° sous 7 millimètres. Son éther benzoïque $C^{15}H^{25}O\ COC^{6}H^{5}$ bout à 221-223° sous 6 millimètres.

Le cédrol obtenu par des cristallisations répétées dans l'alcool méthylique, se présente sous la forme de belles aiguilles blanches fusibles à 84° et possédant une odeur aromatique agréable. Chauffé à 100° en tubes scellés avec de l'anhydride acétique, le cédrol fournit un éther acétique et un carbure $C^{15}H^{24}$. Cet alcool ne s'éthérifie pas avec avec le chlorure de benzoyle qui le déshydrate en $C^{15}H^{24}$. Soumis à l'oxydation par l'acide chromique en solution acétique, le cédrol fournit un carbure bouillant à 115-117° sous 6,5 millimètres et qui est encore un sesquiterpène.

Les constantes physiques du cédrol, sa facile déshydratation et le fait que l'oxydation ne conduit ni à une aldéhyde, ni à une cétone de même condensation en carbone, semblent prouver que ce composé est un alcool tertiaire.

Étant donné les constantes physiques du sesquiterpène auquel il donne naissance, constantes qui sont à peu de chose près les mêmes que celles du cédrène (eu égard, bien entendu, à la différencedes pressions observées dans la distillation), il est probable que ce carbure est identique avec le cédrène (Schimmel).

La déshydratation du cédrol s'effectue très nettement quand on traite cet alcool, à froid, par de l'acide formique concentré. Le carbure obtenu bout à 262-263° ; il est lévogyre (80° pour $l = 100$ millimètres) (1).

Le *Cédrela odorata*, arbre des Antilles, mais d'un genre tout différent, fournit un produit connu sous le nom d'es-

(1) *Bibliographie.* — Walter, *Ann. de Phys. et de chimie*, 3e série, t. I, p. 498. — L. Rousset, *Bullet. Soc. chim.* [3] t. XVII, p. 485. Schimmel et Cie. *Bulletin*, 1894, 1895, 1897.

sence de cèdre de la Jamaïque ou de Honduras. Cette essence sera décrite plus loin.

Les autres essences de cèdre sont les suivantes :

L'essence de *Cedrus Libani,* tiré du cèdre si élégant que l'on trouve dans le Liban et le Taurus et dont les jardins de la banlieue sud de Paris nous offrent de si beaux exemplaires. Cette essence est brune ; son poids spécifique est d'environ 0,980 et son pouvoir rotatoire varie entre — 10° et — 20°.

L'essence du cèdre de l'Atlas (*Cedrus atlantica* Manetti, qui est une sous-variété du *Cedrus Libani*) constitue un liquide un peu épais, brun clair, possédant une odeur aromatique, une densité de 0,9517, un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +$ 48°-16 à 20°. Elle est complètement soluble dans 3-4 parties d'alcool à 90 °/$_0$ (*Bulletin* Schimmel 1901).

L'essence de *Juniperus Bermudiana* est de couleur claire et possède une odeur agréable.

L'essence de bois de cèdre de Corinthe a une densité d'environ 0,906 et est lévogyre. L'espèce qui la fournit est inconnue. Il en est de même pour l'essence de Cuba, qui est dextrogyre et contient du cadinène ; pour l'essence de La Plata qui est optiquement inactive ; pour l'essence de Punta Arenas qui est lévogyre, d'une faible densité et qui renferme du cadinène. Ces essences, d'ailleurs, ont peu d'importance au point de vue commercial.

L'essence de cèdre pure est assez bon marché ; elle est rarement falsifiée. Par contre, elle sert à falsifier d'autres essences, notamment l'essence de bois de santal. Autrefois on la mélangeait souvent aussi à l'essence de patchouli.

Essence de térébenthine. — La plupart des conifères fournissent de la résine et une essence composée presqu'entièrement de terpènes. C'est le cas notamment pour les différentes espèces de pins. La matière qui exsude du bois est une oléorésine ; elle est désignée sous le nom de térébenthine brute. L'essence de térébenthine est le produit de la

distillation de la térébenthine brute ; le résidu de la distillation est la colophane. Avant de passer en revue les différentes sortes de térébenthines, nous allons décrire brièvement le procédé employé pour leur extraction.

Aux Etats-Unis, l'essence de térébenthine est extraite principalement du *Pinus australis*, désigné dans le pays sous le nom de pin jaune ou pin de Géorgie, dont les forêts séculaires recouvrent d'immenses espaces. Malgré cela, l'exploitation intense et rapide des arbres par les fabricants d'essence de térébenthine menaçait de détruire les forêts et de tarir cette source de richesse. Aussi l'administration forestière américaine vient de prendre des mesures pour mettre un arrêt à cette destruction toujours grandissante, et d'imposer une méthode d'exploitation normale et rationnelle des conifères. Des modifications en vue d'obtenir un meilleur rendement tout en ménageant les arbres, ont été apportées avec succès au procédé généralement employé pour récolter la térébenthine, et qui est le système du *box*. Une nouvelle méthode a été proposée qui se rapproche du procédé français : c'est celle du *cup and gutter*. Avant de la décrire, rappelons dans ses grandes lignes le système du *box* et ses inconvénients (1).

Pendant les mois d'automne et d'hiver, on entaille les arbres à 15-20 centimètres au-dessus du sol ; les entailles sont assez profondes et inclinées vers l'intérieur de manière à former un réservoir. Au printemps, lorsque la sève commence à couler, ou enlève l'écorce sur les deux côtés du réservoir à résine jusqu'à une hauteur d'environ 90 centimètres au-dessus des entailles et en bandes larges d'environ 22 centimètres ; on entame aussi un peu le bois de manière à provoquer l'exsudation de l'oléorésine qui se réunit alors dans les entailles.

(1) D'après le Dr Ch. Herty, *A new method of turpentine orcharding*. Washington, 1903.

Cette exsudation commence à se produire au mois de mars ; elle est encore très abondante à la fin d'août ; elle se prolonge, quoique moins abondante, pendant les deux mois suivants. La térébenthine brute est alors recueillie et mise en tonneaux. En règle générale, on n'a pas intérêt à exploiter les arbres pendant plus de cinq à six ans, car, à partir de là, la résine ne donne plus que très peu d'essence. Il y a toutefois des exceptions.

Comme nous l'avons dit, ce système du *box* présente de sérieux inconvénients : la qualité de la résine diminue progressivement à partir de la première année, parce que, les entailles du tronc se continuant vers le haut, la sève a plus de chemin à parcourir, ce qui favorise l'évaporation des parties volatiles de la résine ; ensuite, il entraîne la destruction de l'arbre sous l'influence des agents atmosphériques.

On évite en grande partie ces inconvénients par la nouvelle méthode qui est une combinaison du système du *box* avec le procédé généralement employé en France. Tout d'abord, au lieu de creuser un réservoir dans le tronc de l'arbre, on utilise un pot de terre qui y est suspendu par un clou. Puis, comme dans le système du box, on enlève des bandes d'écorce jusqu'à l'aubier, de sorte que, à mesure que le travail avance, tout l'espace qui se trouve au-dessus du réservoir est peu à peu écorcé. Des gouttières de fer galvanisé, longues de 20 à 80 centimètres, larges d'à peu près 20 centimètres, servent à conduire la sève dans les pots placés en dessous ; elles sont fixées dans des entailles doubles faites dans le tronc au moyen d'une hache à large tranchant et de telle façon que chacune des entailles fasse un angle de 60° avec l'axe longitudinal, les deux entailles formant entre elles un angle de 120° vers le haut. Les deux gouttières sont placées à 10-20 centimètres l'une au-dessus de l'autre, de sorte que la résine coule de la première dans la deuxième et de là dans le réservoir placé au-dessous. Au

fur et à mesure que les entailles et l'écorçage s'élèvent, les goultières et le réservoir sont déplacés également vers le haut. Sur les troncs épais, plus riches en résine, on dispose plusieurs de ces récipients. Sans être parfait, ce procédé est plus rationnel que celui du box.

On commence également à extraire l'essence de térébenthine et la colophane aux Indes, dans les forêts de pin qui couvrent de vastes espaces dans les provinces du Nord-ouest, du Pendjab et de l'Himalaya. La résine est fournie par le *Pinus longifolia* Roxb. La première distillerie d'essence de térébenthine a été installée dans ces provinces en 1888, à Dehra-Dun. On en a installé deux autres, l'une en 1895 à Maina Tal, l'autre en 1899 à Nurpur, dans la province du Pendjab. Le gouvernement des Indes porte un vif intérêt à la jeune industrie.

La térébenthine est introduite dans des alambics où elle est soumise à une température d'environ 140° pour chasser le peu d'eau et d'impuretés volatiles qu'elle contient. On y ajoute ensuite de l'eau, on distille l'essence de térébenthine et on la sépare de l'eau qui a passé en même temps dans le produit de la condensation. On la verse dans des barils de chêne d'une contenance d'environ 150 kilogrammes; c'est dans ces barils qu'elle est exportée.

L'essence de térébenthine est un liquide incolore; mais, quand elle est exposée à l'air, elle se résinifie et se colore. Elle a une odeur un peu désagréable et n'est jamais employée en parfumerie; elle est utilisée principalement comme dissolvant et comme véhicule dans la fabrication des couleurs et des vernis. Elle sert aussi à la préparation du térébène médicinal, de liniments, etc.

L'essence de térébenthine et l'alcool absolu sont miscibles en toutes proportions et ne se séparent pas, même si on les expose à des températures très basses; par contre, les solutions d'essence et d'alcool aqueux se séparent si on les refroidit. La température de séparation dépend de la

concentration de l'alcool, des proportions respectives de l'alcool et de l'essence et de la pression à laquelle le mélange est soumis (1).

On distingue de nombreuses variétés d'essences de térébenthine. Les plus connues sont les suivantes.

Essence de térébenthine d'Amérique. — Elle provient surtout du *Pinus Australis* et pour une part du *Pinus taeda*. Elle se présente sous forme d'un liquide limpide et incolore, d'un poids spécifique de 0,855 à 0,870. Elle est presque toujours dextrogyre, avec une rotation de + 10 à + 15° ; parfois cependant elle est faiblement lévogyre. Elle commence à bouillir à 156-170° ; quand elle est de bonne qualité elle distille au-dessous de 165° dans la proportion de 88 à 89 %.

Son élément principal est le pinène $C^{10}H^{16}$: elle contient également un peu de dipentène.

Essence de térébenthine française. — Cette sorte est tirée principalement de la résine du *Pinus pinaster*. Ce qui la distingue surtout de l'essence américaine, c'est qu'elle est lévogyre et donne une déviation de 18 à 40° ; comme celle-ci, elle contient principalement du pinène.

Essence de térébenthine allemande. — Elle est tirée principalement du *Pinus sylvestris ;* mais le *Pinus abies*, le *Pinus vulgaris* et le *Pinus picea* en fournissent également. Son poids spécifique est de 0,860 à 0,870 ; elle est dextrogyre et donne une déviation d'environ + 15 à + 20°. Elle contient du pinène et du sylvestrène.

Essence de térébenthine russe ou suédoise. — Cette sorte provient presque entièrement du *Pinus sylvestris* et du *Pinus ledebourdii*. Par ses propriétés générales elle ressemble à l'essence allemande, mais elle présente de grandes variations au point de vue de la densité, etc. D'après Tilden elle contient jusqu'à 60 % de sylvestrène. Son poids spé-

(1) Vizes et Mouline. *Bull. Soc. chim.*, 1904 p. 1043.

cifique varie généralement entre 0,870 et 0,875 ; son point d'ébullition est d'environ 170°. Elle est dextrogyre et produit une déviation de + 20°. De toutes les essences de térébenthine du commerce, c'est celle qui a le moins d'importance industrielle. Elle possède souvent une odeur empyreumatique désagréable, due à la présence de produits de la distillation sèche du bois de pin.

En Finlande, on l'extrait par distillation sèche dans le but de retirer en même temps d'autres produits, notamment le goudron. L'essence brute ainsi obtenue, colorée en noir, est ensuite soumise à la rectification ; elle est alors incolore, fortement réfringente, mais elle conserve son odeur empyreumatique. Elle est très employée en Finlande, même à l'état brut, aussi bien dans l'industrie qu'en médecine. Elle constitue un remède populaire d'un usage très répandu contre les catarrhes et les rhumatismes. On l'emploie aussi contre les vers intestinaux.

Les essences de térébenthine extraites de 1^{kil}500 des deux térébenthines finlandaises du *Pinus sylvestris* L. (Pin sylvestre) et du *Pinus abies* L. (sapin rouge) ont été fractionnées par O. Aschan (*Berichte*, 1906, p. 1441). Toutes les deux passent au-dessous de 180° sauf un très faible résidu. La térébenthine semi-liquide du pin fournit 9,2 % de terpènes ; celle du sapin, un peu plus ferme, n'en donne que 4,5 %. Les fractions obtenues de ces essences permettent de supposer que les parties qui distillent à basse température renferment encore d'autres terpènes. La présence d'un pinène gauche dans le suc résineux de *Pinus abies* est maintenant démontrée par les études de M. Aschan, tandis que le pinène droit reconnu déjà antérieurement, provient de l'essence de térébenthine de Finlande, de Suède et probablement aussi de celle de Russie (*Pinus sylvestris* L.). L'auteur a également réussi à démontrer avec certitude la présence du sylvestrène dans le suc résineux de *Pinus sylvestris*.

L. Kondakow et J. Schindelmeiser [1] ont également étudié l'essence de térébenthine de Suède. Cette essence est dextrogyre ; elle donne une fraction bouillant à 153-160° (α_D + 22°, 28) et une autre bouillant à 185-190° (α_D + 10°, 20) et un faible résidu. Elle renferme à côté du sylvestrène et du dipentène, un hydrocarbure qui ne se combine pas à l'acide chlorhydrique (point d'ébullition 174-176° ; α_D + 0°, d^{19} = 0,854 ; n_D 1,49013), mais qui donne par oxydation au moyen du permanganate, de l'acide oxyisopropylbenzoïque fondant à 155°. L'acide cymolsulfonique ayant été identifié par son sel de baryum, cet hydrocarbure doit être classé comme p-cymol. Le fractionnement de cette essence a donné un autre hydrocarbure bouillant à 145° qui n'a pas encore été caractérisé.

On distingue encore l'*essence de térébenthine de Hongrie*, provenant du *Pinus pumilio* ; l'essence d'Autriche, fournie par le *Pinus laricio ;* l'essence des Carpathes, extraite du *Pinus cembra*, et l'essence de Finlande (semblable à l'essence allemande). La térébenthine de Venise et le baume du Canada donnent aussi des essences, mais qui ne présentent aucun intérêt au point de vue commercial.

A. Tschirch et G. Schmidt [2] ont publié les résultats de leurs recherches sur le baume de *Pinus laricio* Poiret (térébenthine autrichienne). La térébenthine obtenue par le procédé connu se présente sous forme d'une masse opaque, visqueuse, dont le poids spécifique était de 1,875. Par extraction de la solution éthérée du baume avec une solution de carbonate d'ammoniaque à 1 °/₀ et par traitement ultérieur habituel du liquide aqueux, les auteurs ont obtenu un acide amorphe blanc, l'acide laricopinique, avec un rendement de 25 °/₀. Par agitation consécutive de la solution éthérée avec une solution de carbonate sodique à 1 °/₀, ils

(1) *Chem. Zeitung*, 1906, p. 722. SCHIMMEL, *Bulletin*, oct. 1906.
(2) *Archiv. d. Pharm.*, 1903, p. 570. SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1904.

ont isolé un acide, l'acide laricopinonique qui, après cristallisation, se présentait sous forme de cristaux incolores, fondant à 97° ; le rendement atteignit 34 %. La solution de potasse caustique à 1 % n'a ensuite plus rien enlevé à la solution résineuse ainsi traitée; celle-ci a été alors débarrassée de l'éther et le résidu a été distillé à la vapeur d'eau ; l'huile essentielle a été entraînée (35 %), tandis que le résène, le larico-pinorésène (2 %) restait dans l'appareil. Lors de la distillation sèche de la térébenthine, il a passé environ 30 % d'essence incolore jusqu'à 100°. L'essence entraînée par la vapeur d'eau constituait un liquide incolore, très fluide, d'une densité de 0,872, et possédant une odeur agréable de térébenthine. La saveur était aromatique, un peu brûlante. L'essence était soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, l'acide acétique et l'éther de pétrole. Elle bouillait entre 154 et 164° ; la majeure partie passait entre 155 et 160°.

Essence de térébenthine grecque. — En Grèce, on extrait l'essence de térébenthine du *Pinus halepensis* Mill, dont la résine fournit à l'état frais 20 à 22 % d'essence et 70 % de colophane, le reste se composant d'impuretés mélangées mécaniquement. Mais, avant d'être distillée, la résine sert à un autre usage assez curieux ; on l'ajoute tout d'abord aux moûts après soutirage (pour les vins rouges) afin d'assurer leur conservation et de leur communiquer en outre le goût résineux qui, paraît-il, est très apprécié des consommateurs. L'essence de térébenthine est ensuite extraite par distillation de la lie ; le résidu sert à la préparation de la colophane et du tartrate de chaux. Cette méthode de fabrication explique l'agréable odeur de l'essence, qui rappelle celle du vin.

Cette essence a les constantes suivantes : Densité à 15° 0,86342 ; α_D + 77° 34 (tube de 200 millimètres) ; réfraction

à 15° au moyen du réfractomètre Abbé (1) 1,4678 = 62,9 divisions du butyroréfractomètre de Zeiss (2). L'essence donne une solution limpide avec 12 parties d'alcool à 90° ; elle bout à 150-155° et laisse un résidu minime.

Il est intéressant de rapprocher de ces chiffres ceux observés par M. Dambergis (3) sur une essence de térébenthine de même origine : densité à 15° 0,8672 ; α_D + 73°,4 (tube de 200 millimètres) ; point d'ébullition 155 à 157° ; indice de saponification *o*. L'analyse de la térébenthine de même provenance a donné les résultats suivants : colophane 78,57 % ; essence de térébenthine 17,04 % ; perte à 100° 14,04 % ; cendres 0,14 % ; indice d'acidité 149 ; indice d'éther 6 ; indice de saponification (déterminé à chaud) 155.

Le térébène, employé en pharmacie, est composé de terpènes inactifs ; il résulte de l'action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine. Cet acide produit l'isomérisation d'une partie de l'essence et rend les terpènes inactifs. D'une manière générale, l'essence de térébentine employée pour la préparation des produits pharmaceutiques, doit être purifiée par une nouvelle distillation ou rectification.

L'essence de térébenthine est quelquefois falsifiée avec du pétrole, de l'huile de résine, plus rarement avec les portions volatiles de l'huile de schiste et du goudron de houille. Elle est elle-même très employée pour falsifier un grand nombre d'essences, tant à cause de son prix qu'à cause de la ressemblance qu'elle offre avec ces essences au point de vue de la composition chimique.

Le tableau suivant, dû à Allen (*Commercial organic analysis*), indique certaines propriétés de l'essence de térébenthine et des matières qui servent à la falsifier.

(1) *Chem. and Druggist*, 1904, p. 831. — Schimmel, *Bulletin*, avril 1905.
(2) *Utz. Apotheker Zeitung*, 1904, p. 670.— Schimmel, *Bulletin*, avril 1905.
(3) *Utz. Apotheker Zeitung*, 1904, p. 670.— Schimmel, *Bulletin*, avril 1905.

	Essence de térébenthine	Huile de résine	Pétrole rectifié	Huile de schiste rectifiée	Portion volatile du goudron de houille
1. Pouvoir rotatoire	Active	Ordinairement inactive	Inactif	Inactive	Inactive
2. Poids spécifique	0,860-0,872	0,856-0,880	0,700 0,740	0,700-0,750	0,860-0,875
3. Température de distillation . .	156-180°	S'élève graduellement	S'élève graduellement	S'élève graduellement	S'élève graduellement
4. Action à froid sur le goudron de houille	Le dissout facilement	Le dissout facilement	Action très faible	Action très faible	Le dissout facilement
5. Produit obtenu avec le phénol pur à 20°.	Mélange homogène	Mélange homogène	Pas de solution apparente	Mélange homogène donnant des cristaux par refroidissement	Mélange homogène
6° Produit obtenu en agitant 3 vol. avec 1 volume d'huile de ricin .	Mélange homogène	Mélange homogène	Deux couches de volumes presque égaux	Même résultat qu'avec le pétrole	—
7° Absorption par le brome sec .	203-236	184-203	10-20	60-80	—
8° Action de SO^4H^2.	Presque entièrement polymérisée	Polymérisée	Action très faible	Action considérable	Action modérée

Contrôle de la pureté de l'essence de térébenthine. — Les constantes les plus importantes à déterminer dans l'examen de l'essence de térébenthine sont : le poids spécifique, le point d'ébullition, la température de distillation, la déviation optique et le point d'inflammation.

L'essence de térébenthine du commerce a un poids spécifique de 0,858 à 0,870 ; ces limites sont rarement dépassées. L'essence russe a une densité plus élevée, allant jusqu'à 0,875. Comme nous l'avons dit plus haut, le pouvoir rotatoire des essences varie suivant leur origine ; mais cette constante ne donne d'indications sur la pureté des essences qu'autant qu'on la rapproche des autres chiffres fournis par l'analyse.

Le point d'ébullition est ordinairement de 155 à 156. Une portion considérable de l'essence distille au-dessous de 160° ; dans les essences de très bonne qualité, 85 °/₀ au moins distillent au-dessous de 165°. Par contre, l'essence russe distille pour la plus grande partie entre 170 et 180°. Lorsque l'essence est falsifiée, la distillation s'effectue à des températures graduellement ascendantes, et n'est abondante à aucune température déterminée, pour peu que la falsification soit considérable.

La présence du pétrole abaisse le point d'inflammation de l'essence de térébenthine. A l'état pur, elle s'enflamme à 33-35° C dans l'appareil Abel ; la présence de 1 °/₀ seulement de pétrole rectifié réduit cette température de 10°.

D'après Armstrong, les falsifications ordinaires de l'essence de térébenthine sont faciles à déceler par la distillation à la vapeur d'eau. On fait passer un courant de vapeur dans un volume déterminé d'essence contenue dans un flacon relié à un condenseur. A moins qu'elle n'ait été exposée à l'air pendant quelque temps, l'essence pure ne laisse que des traces de substances fixes ; quand elle est vieille, elle en laisse jusqu'à 2 °/₀. La présence de plus de 5 °/₀ de matières fixes indique un mélange de pétrole. Celui-ci se révèle par

une augmentation de densité et par la fluorescence de sa solution éthérée. Si le résidu se compose d'huile de résine, il forme un savon volumineux quand on le traite par la chaux éteinte. La détermination du poids spécifique des fractions qui distillent avec la vapeur d'eau facilite beaucoup la recherche des éléments volatils étrangers.

Pour le dosage de l'huile minérale qui peut se rencontrer dans l'essence de térébenthine, Herzfeld propose la méthode suivante (1) : On verse lentement, goutte à goutte, et tout en refroidissant modérément, 10 centimètres cubes de l'essence de térébenthine à analyser dans 40 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Après 10 à 12 heures, il se sépare environ 8 à 9 °/₀ de l'essence de térébenthine employée. On laisse écouler la couche inférieure brun foncé et on agite l'essence restant avec 3 à 4 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant. Au bout de quelques heures, il se sépare encore 1 à 2 °/₀ d'essence ; tandis que si elle contient de l'huile minérale, le volume sera proportionnellement plus grand.

M. Vèzes (2) a également publié un travail sur l'analyse de l'essence de térébenthine française. Il recommande, pour l'essai de cette essence, de distinguer entre les impuretés normales, comme l'essence de résine et la colophane, qui peuvent provenir de la fabrication, et les matières étrangères anormales, telles que le pétrole, la benzine, etc., qui ont été mélangées à l'essence après coup. Le procédé employé par l'auteur est le suivant : On divise, par distillation fractionnée, 250 centimètres cubes d'essence de térébenthine en 5 portions de 50 centimètres cubes chacune, dont quatre sont formées par des distillats, tandis que le résidu de la distillation constitue la cinquième fraction. Si l'on tient compte de ce que le point d'ébullition des adultérants est différent de celui de l'essence de térébenthine (152 à

(1) *Chem. Centralbl.*, 1904 (I), p. 548.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1903, p. 896. — Schimmel, *Bulletin*, avril 1904.

160°), on peut considérer la fraction moyenne 3 comme de l'essence pure ; par contre, les matières étrangères doivent se trouver dans les fractions extrêmes.

M. Vèzes détermine dans les mêmes conditions physiques les indices de réfraction n^1, n^3 et n^5 des portions 1, 3 et 5, et il conclut à la pureté de l'essence en se basant sur les différences entre les chiffres trouvés dont il désigne $n^3 - n^1$ par δ et $n^5 - n^3$ par Δ. L'étude systématique de δ et de Δ, pratiquée sur des mélanges d'essence de térébenthine rectifiée avec tous les adultérants pratiquement possibles, amène l'auteur à conclure que, pour les additions exclusives d'adultérants normaux, δ reste à peu près invariable (comme pour l'essence rectifiée : $0{,}0000 < \delta < 0{,}0010$), tandis que Δ augmente avec le pourcentage X de la matière étrangère. Les essais ont fourni $\Delta = 0{,}0032 + 0{,}0037\,x$. Cette formule permet de calculer la quantité totale des adultérants normaux ; en déterminant l'indice d'acide A, on obtient le pourcentage de colophane C d'après l'équation $C = \frac{A}{1{,}7}$, en sorte que la teneur centésimale en huile de résine se déduit de la différence X — C. L'addition de toutes les matières étrangères anormales pratiquement possibles se fait remarquer spécialement par l'abaissement du point d'ébullition et par les différences considérablement modifiées de δ et Δ. Pour une bonne essence du commerce, M. Vèzes établit les conditions suivantes :

La distillation ne doit pas commencer en dessous de 150°,

δ doit être compris entre 0,0000 et 0,0010,

$\Delta < 0{,}0125$ (correspondant à 2,5 % d'adultérants normaux),

$A < 1{,}0$.

Herzfeld (1) a trouvé également que l'observation de la réfraction de l'essence de térébenthine convient très bien pour l'essai de ce produit. D'après lui, l'essence de térében-

(1) *Loc. cit.*

thine présente au butyromètre de Zeiss à 15° une réfraction de 65 à 72°, s'élèvant rarement à 75°. La réfraction des différentes portions de l'essence de térébenthine pure ne varie guère d'une fraction à l'autre, ni de celles-ci à l'essence primitive, tandis que des mélanges, même en faibles proportions, déterminent des modifications sensibles.

Une densité inférieure à 0,865 indique toujours une essence de térébenthine suspecte.

Recherche du pétrole d'après la méthode d'Armstrong-Candless. — D'après M. Candless ([1]), c'est la méthode d'Armstrong (polymérisation par l'acide sulfurique, suivie d'un entraînement à la vapeur d'eau) qui se prête le mieux à la recherche du pétrole dans l'essence de térébenthine. Elle permet de reconnaître encore avec certitude 10 °/₀ de pétrole. Mais elle ne convient pas lorsqu'il s'agit de quantités plus faibles. Aussi, M. Candless recommande-t-il le procédé suivant, à l'aide duquel on peut constater une addition de 5 °/₀, et moins, de pétrole.

On prend 100 centimètres cubes d'essence et on y ajoute peu à peu, en agitant et, si c'est nécessaire, en refroidissant, 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Lorsque la réaction est terminée, on ajoute 25 centimètres cubes d'eau et on soumet le mélange à la distillation par la vapeur d'eau. Quand on a recueilli 100 centimètres cubes de distillat (essence et eau), on cesse la distillation, on sépare l'essence de l'eau et on détermine la quantité, puis on prend son indice de réfraction. On traite ensuite l'essence par un égal volume d'acide sulfurique fumant ; on verse le mélange dans l'eau froide et l'on entraîne à la vapeur d'eau l'huile qui se sépare, de la même manière que ci-dessus. On procède encore de même une troisième fois en prenant un volume double d'acide sulfurique fumant.

Pour les essences pures de térébenthine et de pin, le pou-

([1]) *Journ. Amer. chem. Soc.*, 1904, p. 981.

voir réfringent à 25°, déterminé avec le butyro-réfractomètre de Zeiss, n'est jamais descendu au-dessous de 30° ; la présence du pétrole a modifié considérablement ce chiffre. Ainsi, une addition de 1 % de pétrole le faisait tomber à 25 après la troisième polymérisation et à 22 après une nouvelle polymérisation.

Pour déceler l'essence de pin dans l'essence de térébenthine, M. Candless procède comme suit : quand on a constaté l'absence de pétrole, on distille avec précaution 100 centimètres cubes de l'essence et on détermine l'indice de réfraction sur les premiers 0,5 centimètres cubes du distillat. Cet indice, qui est de 60 à 63 (à 25°) pour l'essence de térébenthine pure, est inférieur à 60 quand elle est mélangée d'essence de pin. Si, en procédant ainsi, on ne trouve aucun indice de falsification, on continue à distiller et on prend l'indice de réfraction des 97e et 98e centimètres cubes, car les essences de pin qui ne fournissent pas d'indice dans les fractions inférieures, accusent presque toujours une forte réfraction dans les fractions supérieures. Celle-ci est au maximum de 77 pour l'essence de térébenthine pure, tandis qu'elle est comprise entre 77 et 90 pour la même essence additionnée d'essence de pin.

L'huile de schiste ne peut être dosée de cette manière. La façon dont l'essence de térébenthine se comporte à la distillation fournit la meilleure indication sur la présence ou l'absence d'huile de résine, car la température s'élève graduellement, et lorsque l'essence contient une importante proportion de résine, il ne passe qu'une petite fraction à 158-160°. La Pharmacopée anglaise (1898) exige que l'essence de térébenthine soit soluble dans son volume d'acide acétique glacial et qu'elle bouille entre 160 et 180°.

D'autres méthodes ont été proposées, notamment par Vaubel, R. Böhme [1], etc. ; mais elles sont très discutées et nous ne nous y arrêterons pas.

[1] Voir *Pharm. Zeitung*, 1906, p. 251 et 265. — *Chem. Zeitung*, 1899, p. 633.

Essence de bois de genévrier. — On produit, paraît-il, une essence volatile en distillant le bois de genévrier (*Juniperus communis* L.) à la vapeur d'eau ; mais l'essence commerciale de ce nom est simplement de l'essence de térébenthine distillée avec du bois de genévrier, ou plus exactement avec un mélange de bois de genévrier et d'essence de térébenthine. Cependant, cette pseudo-essence de genévrier est assez employée comme succédané de l'essence de baies de genièvre, que nous étudierons plus loin.

Huile de cade. — Cette huile est le produit de la distillation sèche du bois de *Juniperus oxycedrus* L. Elle constitue un liquide brun, d'aspect goudronneux et d'une odeur empyreumatique, et est employée au traitement de certaines maladies de peau (pelade).

Wallach, en soumettant cette huile à la distillation dans un courant de vapeur d'eau sous pression, en a isolé un sesquiterpène $C^{15}H^{24}$, le cadinène (1).

Cathelineau et Hausser (2) ont essayé de caractériser les différents corps qui entrent dans la composition de l'huile brute et n'ont réussi qu'à les classer en produits solubles dans la soude, et en produits insolubles dans les alcalis.

Nous n'insisterons pas autrement sur ce produit, qui n'est pas une huile essentielle proprement dite.

II. — Essences de fruits

Les essences les plus importantes tirées des fruits de conifères sont l'essence de genièvre (extraite des baies du *Juniperus communis*) et l'essence des cônes de sapin (tirée des cônes de l'*Abies pectinata*).

Essence de baies de genièvre. — La plante qui fournit cette essence est le *Juniperus communis*, originaire de la Grèce et répandu dans une grande partie de l'Europe. Le

(1) *Ann. d. Chem.*, t. CCXXXVIII, p. 82.
(2) *Bull. Soc. Chim.*

genévrier est un arbuste ou un petit arbre dont la hauteur varie de 0 m,50 à 2 mètres; mais, dans certaines parties de la Norvège il atteint 9 à 12 mètres de haut.

Les baies de genièvre d'Italie sont les plus appréciées pour la fabrication de l'essence. Ces baies sont riches en sucre et, en les distillant après les avoir soumises à la fermentation, on obtient une boisson alcoolique bien connue qui doit son odeur caractéristique à l'essence de genièvre. La Pharmacopée anglaise dit qu'on tire cette essence des fruits arrivés à leur plein développement, mais encore verts. Schimmel [1] estime que c'est là une erreur, que du moins les fruits verts ne sont distillés que dans des cas isolés; d'ailleurs, l'essence de fruits verts est inférieure à celle extraite des fruits mûrs.

Pour extraire l'essence, on écrase d'abord les baies, afin de mettre à nu les utricules qui la renferment, et qui sont protégées par l'enveloppe et la moelle. On verse ensuite de l'eau dessus, on laisse macérer pendant plusieurs heures, puis on distille à la vapeur d'eau. Il faut diriger le chauffage avec précaution, ne laisser monter la température que lentement et faire en sorte que la distillation mette trois heures pour être en marche.

Le rendement en essence varie considérablement, suivant la provenance et la qualité des baies.

Les rendements fournis par les plantes des différents pays sont les suivants, d'après Schimmel :

Bavière	1,2 %	Italie	1 à 1,5 %
Prusse Orientale. . . .	0,6 »	Pologne	0,9 »
Thuringe	0,7 »	Hongrie	0,8 à 1 »
Suède.	0,5 »		

Les seuls éléments de l'essence de genièvre dont la présence a été constatée d'une façon certaine sont : 1° un terpène, le pinène $C^{10}H^{16}$; 2° un sesquiterpène, le cadinène

(1) *Bulletin*, octobre 1898.

$C^{15}H^{24}$; 3° le camphre de genièvre, corps cristallisé appartenant probablement au groupe des alcools terpéniques. D'après Schimmel, le principal, sinon le seul élément de ce stéaroptène est un alcool sesquiterpénique fondant à 165-166° ; 4° un éther bouillant à environ 180° et qui est probablement l'éther acétique de l'alcool mentionné ci-dessus.

La densité de l'essence de genièvre pure varie entre 0,865 et 0,890. Elle est influencée non seulement par l'âge des baies, mais encore par l'âge de l'essence elle-même, qui se résinifie rapidement au contact de l'air et devient alors de moins en moins soluble. La rectification à son tour modifie la densité, qui dépend surtout des proportions relatives de terpène (densité=0,860) et de sesquiterpène (densité = 0,920).

Les proportions approximatives de pinène et de cadinène peuvent être déterminées par la distillation fractionnée, le premier de ces corps bouillant à 156° et le second à 274°. Les résultats varient beaucoup suivant l'appareil de fractionnement employé; avec un appareil à boules il passe 25 à 35 °/₀ du produit entre 155 et 160° et 10 à 20 °/₀ entre 270 et 280°.

L'essence de baies de genièvre est toujours lévogyre ; sa déviation est généralement comprise entre — 4° et — 6°, elle ne dépasse jamais — 10°.

Cependant, Schimmel et Cie rapportent [1] avoir analysé deux essences de genièvre d'origine russe qui avaient un pouvoir rotatoire dextrogyre de + 7° à + 8°. Comme tous les autres caractères correspondaient à ceux du distillat habituel ($d^{15°}$ 0,8698 ; indice d'éther 15,08 ; solubilité dans 5 volumes et plus d'alcool à 90 °/₀) et que les essences possédaient un arome intense et agréable, la différence dans les propriétés optiques semble ne dépendre que de la provenance des huiles essentielles. Des observations ulté-

[1] SCHIMMEL, *Bulletin* Octobre 1904.

rieures démontreront si cette hypothèse est exacte ou si l'anomalie résulte de l'emploi d'une autre plante pour la fabrication de l'essence.

Cette essence a une grande importance commerciale. Elle est beaucoup employée dans la fabrication de l'eau-de-vie de genièvre, qu'on obtient par simple dissolution de l'essence dans l'alcool dilué, ou encore par distillation de l'alcool sur des baies de genièvre. Elle est employée également en médecine comme sudorifique et comme diurétique.

Les baies de genièvre sont expédiées en barils. Celles d'Italie sont généralement préférées à toutes les autres. Leur transport en sacs devient de moins en moins fréquent, car elles sont alors sujettes à s'écraser et à fermenter en cours de route.

Schimmel et Cie ont étudié l'essence extraite des baies de *Juniperus phœnicea*, provenant de Smyrne. Ces baies, qui sont d'un rouge vif, ont donné 1 °/₀ d'essence d'une densité de 0,859, et donnant une déviation de — 4° 55.

Les baies de *Juniperus oxycedrus* fournissent une essence d'un poids spécifique de 0,851 et donnant une déviation de — 8°.

Essence de cônes de sapin. — Cette essence, extraite des cônes de l'*Abies pectinata*, est vendue parfois sous le nom d'essence de pin. Elle ne contient qu'une très petite quantité d'acétate de bornyle (éther caractéristique des essences fines d'aiguilles de pins), jamais plus de 2 °/₀ ; elle se compose presque entièrement de pinène et de limonène lévogyres. Son poids spécifique est d'environ 0,855 à 0,865 ; elle est lévogyre et produit une déviation de — 70°.

III. — Essences de feuilles

Essences de thuya. — Cette essence est extraite par distillation des feuilles et peut-être aussi des tiges du *Thuya occidentalis* L, connu aussi sous le nom de cèdre blanc.

Le rendement en essence varie entre 0,5 et 1 %. Cette essence est presque incolore ; mais elle devient légèrement verdâtre ou jaune par oxydation. Son odeur, qui n'a rien de particulièrement agréable, rappelle un peu celle de l'essence de tanaisie. Elle est souvent falsifiée avec de l'essence de cèdre, des essences de feuilles de pin ou d'essence de térébenthine ; quand elle est pure, elle a une densité qui varie de 0,910 à 0,915, mais qui n'est jamais inférieure à 0,910. Son pouvoir rotatoire est compris entre — 6° et — 14°.

« L'essence de thuya, dit E. Ayer [1], est souvent confondue avec celle du cèdre rouge (*Juniperus verginiana* L.), malgré les différences profondes qui existent entre leurs propriétés. Dans la Pensylvanie et les Etats situés plus au nord, le cèdre blanc est communément appelé « cèdre de marais ». Les feuilles et les rameaux du *Thuya occidentalis* renferment jusqu'à 1 % d'essence. Depuis nombre d'années, on distille cette essence surtout dans le nord et l'est de l'Etat de Vermont ; la réussite de la distillation et surtout la qualité de l'essence dépendent de circonstances diverses. Les arbres qui reçoivent le soleil de tous côtés sont les meilleurs. Les appareils à distiller sont souvent très primitifs. L'opération la plus importante consiste à loger les feuilles et les rameaux dans l'alambic de manière qu'il n'y ait pas de vides. Le rendement est d'autant plus grand que la pression de la vapeur est plus forte.

« L'essence de feuilles de thuya est quelquefois claire comme de l'eau, parfois foncée quand les arbres étaient très ombragés. Le froid n'influe pas sur l'essence des feuilles, mais sur celle du bois. Cette essence est employée pour la confection d'onguents employés contre le scorbut, les rhumatismes, etc. ; on s'en sert même contre le cancer ; mais il est important qu'elle soit pure.

(1) *Oil Paint and Drug Reporter*, juin 1906, p. 17. SCHIMMEL, *Bulletin*, octobre 1906.

L'essence de thuya a été tout d'abord étudiée par Johns, et ensuite par Wallach. D'après ce dernier, les éléments constitutifs de l'essence de thuya sont le pinène, la fénone gauche $C^{10}H^{16}O$, et une cétone isomère, la thuyone, que l'on rencontre également dans les essences de tanaisie, de sauge et d'absinthe. Elle contient, en outre, des traces d'éthers, probablement d'éthers acétique et formique et, peut-être, un peu de carvone. On n'a pas encore étudié les éléments à point d'ébullition élevé de cette essence; Wallach croit qu'ils renferment de la carvone inactive. L'essence pure a les caractères que nous avons indiqués plus haut savoir : un poids spécifique de 0,910 à 0,925, un pouvoir rotatoire de — 6° à — 14° ; elle est soluble dans trois fois son volume d'alcool à 70 %. Cette essence, d'ailleurs, n'a que peu d'importance commerciale.

On a également extrait une essence des racines du *Thuya orientalis ;* mais on ne connaît que peu de chose de sa composition ; son poids spécifique est de 0,979.

Essence de sabine. — Elle est tirée des feuilles et des jeunes rameaux frais du *Juniperus sabina*. Cette essence n'est légitimement employée qu'en petites quantités par la pharmacie comme stimulant de l'utérus et emménagogue. Elle n'est pas utilisable en parfumerie, à cause de son odeur désagréable. La Pharmacopée anglaise de 1885 en sanctionnait l'emploi, mais l'édition de 1898 l'a sagement omise.

Le rendement en essence du *Juniperus sabina* est assez élevé ; il varie entre 3 et 5 %. Parmi les éléments de cette essence, Wallach a identifié un sesquiterpène, le cadinène ; on y trouve, en outre, une proportion assez considérable de terpènes, dont le plus abondant est le pinène. Le travail le plus récent sur ce sujet est celui de Fromm (1) qui a séparé l'essence en trois parties principales par la distillation fractionnée. La portion qui avait distillé en premier lieu,

(1) *Berichte*, 1898, p. 2025.

au-dessus de 195° se composait principalement de terpènes ; la portion moyenne, comprise entre 195 et 235°, se composait principalement de sels d'éthers ; enfin, la dernière portion, qui avait passé entre 235 et 310°, contenait du cadinène et des corps résineux, qui résultaient probablement de l'action de la chaleur sur les terpènes. La fraction moyenne fournit une huile bouillant entre 222 et 224° ; d'après l'auteur, c'est l'acétate d'un alcool $C^{10}H^{15}OH$ qu'il appela sabinol. Déjà antérieurement, Schimmel et C[ie] avaient identifié un acétate alcoolique auquel ils avaient attribué la formule $C^{10}H^{17}OH$. L'alcool, obtenu (par hydrolyse de l'acétate), est une huile incolore bouillant à 208-209°, d'une odeur faible. D'après Schimmel (¹), l'essence de sabine contient environ 40 °/₀ de cet éther et, en outre, 10 °/₀ de l'alcool à l'état libre.

L'essence de sabine est souvent falsifiée avec de l'essence de térébenthine. Quand elle est pure, elle a un poids spécifique de 0,920 à 0,928 ; elle est dextrogyre et a un pouvoir rotatoire de + 40° à + 60° ; elle est soluble dans son volume d'alcool à 90 0/0 et ne donne pas plus de 25 à 28 °/₀ de produits volatils au-dessous de 200°. Quand on aura examiné un nombre suffisant d'échantillons, on pourra peut-être fixer les proportions maxima de l'éther et de l'alcool, mais actuellement il est impossible de leur assigner une valeur précise.

Essence de sabine française. — L'essence de sabine d'origine française diffère considérablement des essences de provenance allemande ou anglaise. Schimmel et C[ie] (²) en avaient conclu qu'elle ne se trouvait dans le commerce que falsifiée par un mélange d'essence de térébenthine. Numey et Bennett (³) ont acquis la preuve que les différences ap-

(¹) *Bulletin*, octobre 1895, p. 44.

(²) Gildemeister et Hoffmann, *Les Huiles essentielles*, p. 305.

(³) *Pharmaceutical journ*, 1905, p. 827. — Schimmel, *Bulletin*, avril 1906.

partiennent à la nature même de l'essence française et qu'elle n'est pas falsifiée. Ils ont examiné une essence de provenance très sûre ; celle-ci répondait bien au type commercial français, mais différait sensiblement de l'essence de sabine ordinaire. L'analyse de la plante employée pour la distillation leur montra que l'essence ne provenait pas des feuilles de *Juniperus sabina* L., mais de celles de *Juniperus phœnicea* L., qui végète dans la région méditerranéenne. Les propriétés de l'essence étaient les suivantes : densité à 15° 0,892 ; α_D + 4°,30 ; teneur en éthers 9,3 ; teneur en sabinol total 17, 1 %; soluble dans 5 volumes d'alcool à 90 %. Cette essence a donc une densité moins grande que l'essence de sabine ordinaire ; sa rotation optique est très faible et sa teneur en alcool est beaucoup plus petite. A l'inverse des essences allemande et anglaise, elle est riche en composants distillant à température peu élevée (64 % jusqu'à 165°) ; elle contient une forte proportion de pinène, du cadinène et des traces d'une aldéhyde.

Comme l'action physiologique de l'essence de sabine est due, selon toute probabilité, au sabinol, il s'ensuit que l'essence de *Juniperus phœnicea* L., qui en contient moins, doit être moins active que la véritable essence de sabine.

Schimmel et Cie (1) ont également examiné une essence de feuilles de *J. phœnicea* que leur avait envoyée leur correspondant de Cannes ; cette essence avait les constantes suivantes : densité à 15° 0,8643 ; α_D + 7°,20 ; indice d'éther 1,5 ; indice d'éther après acétylation, 6,6 ; soluble dans 6,5 volume et plus d'alcool à 90°.

Le *Juniperus thurifera* L. var. *gallica*, indigène dans le midi de l'Espagne et l'Algérie, décrit par Holmes (2), est également répandu dans les départements des Hautes-Alpes et de l'Isère. On le confond souvent avec le *J. Sabina* L. et

(1) SCHIMMEL, *Bulletin*, octobre 1906.
(2) *Pharmaceutical Journ.*, 1905, p. 830.

il est probable que l'essence qu'on en tire soit mélangée à celle de sabine vraie.

Essence de feuilles de cèdre. — L'essence véritable de feuilles de cèdre est le produit de la distillation des feuilles du *Juniperus virginiana*, le cèdre rouge. Il règne en Amérique une grande confusion en ce qui concerne cette essence, parce que l'on y considère comme cèdres deux arbres absolument différents, le *Juniperus virginiana*, et le *Thuya occidentalis*. On les distingue, il est vrai, en *red cedar* et en *white cedar*, mais les producteurs d'essence semblent peu se soucier de ces différences et employer indifféremment, pour la fabrication du *cedar oil*, les feuilles de l'une ou de l'autre de ces espèces; il paraît même qu'ils y mélangent souvent des feuilles d'autres espèces [1].

D'après Brannt, l'essence de cèdre a une odeur désagréable, pénétrante et n'a par conséquent aucune valeur pour la parfumerie. En réalité, l'essence pure a une odeur agréable et suave. Son poids spécifique est de 0,883—0,888; son pouvoir rotatoire varie de — 55° à 65°.

Schimmel et Cie ont trouvé dans un échantillon d'essence pure du limonène, du cadinène, du bornéol et des éthers bornyliques, parmi lesquels se trouve probablement du valérianate de bornyle.

	Poids spécifique	Pouvoir rotatoire	Solubilité dans l'alcool à 70°
Essence pure.	0,887	+ 59°,25	Insoluble
1	0,897	— 12 ,25	Insoluble
2	0,886	— 3 ,40	Insoluble
3	0,887	— 24 ,10	Insoluble
4	0,920	— 10 ,25	Soluble dans 4 parties
5	0,918	— 10 ,55	Soluble dans 5 parties
6	0,905	— 10	Insoluble

[1] Schimmel, *Bulletin* 1898.

La véritable essence de feuilles de *Juniperus virginiana* est quatre fois plus chère que l'essence de feuilles de cèdre du commerce et les essences de feuilles de thuya. Il est donc important d'examiner soigneusement cette essence. Dix échantillons pris dans le commerce et un échantillon pur, examinés par Schimmel, ont donné les constantes indiquées au tableau de la page 223.

Essence de Sequoia. — Elle est tirée des feuilles de *Sequoia gigantea*, arbre géant de la Californie. Lunge et Steinkauler ont extrait cette essence d'arbres d'ornement plus petits, cultivés à Zurich. La première partie distillée contenait un hydrocarbure $C^{13}H^{10}$ fondant à 150°, auquel ces chimistes ont donné le nom de sequoiène. La seconde partie contenait un terpène dextrogyre et un corps oxygéné $C^{10}H^{20}O^{2}$. Cette essence est dépourvue de toute importance commerciale ; elle n'a pas été étudiée autrement.

Essences d'aiguilles de pin. — Il y a peu d'essences à l'égard desquelles il règne autant de confusion que pour les essences d'aiguilles de pin. Une grande partie de l'essence à bon marché du commerce se compose d'essence de térébenthine mélangée d'un peu d'essence véritable ou distillée sur des aiguilles de pin. C'est surtout aux études consciencieuses de Bertram et de Walbaum que nous devons les connaissances que nous possédons au sujet des propriétés des essences pures, d'origine botanique connue. Nous allons passer en revue les plus importantes des essences désignées sous le nom d'essences d'aiguilles de pin et ayant une origine connue.

L'essence d'*Abies pectinata* (*A. excelsa*), tirée par distillation des aiguilles et des jeunes pousses de cet arbre, qui est le sapin de Norvège, est peut-être la plus estimée. Elle possède une odeur agréable et rend de grands services dans la parfumerie fine chaque fois qu'il s'agit de donner aux

produits l'odeur caractéristique du sapin. Elle contient du pinène et du limonène gauches, un sesquiterpène (qui est probablement du cadinène) et de l'acétate de bornyle gauche. Ce dernier éther, qui donne l'odeur caractéristique du pin, s'y trouve dans la proportion de 4,5 à 7,5 °/₀. C'est une huile incolore, d'un poids spécifique de 0,865 à 0,875 environ ; son pouvoir rotatoire est de — 20° à — 60° d'après Schimmel. L'essence des jeunes cônes de cet arbre est souvent vendue comme essence d'aiguilles de pin, mais elle diffère de celle que nous venons de décrire par sa faible teneur en acétate de bornyle.

L'essence de *Pinus sylvestris*, obtenue par distillation d'aiguilles provenant de Suède, a été examinée par Bertram et Walbaum. Elle avait un poids spécifique de 0,872 ; son pouvoir rotatoire était de + 10°, 40. Ses éléments constitutifs étaient du pinène droit, du sylvestrène droit et de l'acétate de bornyle (3,5 °/₀). A la distillation fractionnée, 44 °/₀ de l'essence distillaient entre 160 et 170° et 40 °/₀ entre 170 et 185°. Bertram et Walbaum étudièrent aussi un échantillon qu'ils avaient préparé eux-mêmes en distillant des aiguilles d'arbres d'origine allemande : ils lui trouvèrent un poids spécifique de 0,886 et un pouvoir rotatoire de + 10°. Dix pour cent de l'essence distillèrent entre 160 et 170° et 46 °/₀ entre 170 et 185°. Les auteurs trouvèrent dans cette essence du pinène droit, du sylvestrène droit, du cadinène et deux autres corps qui parurent être du dipentène et de l'acétate de bornyle. Troeger et Beutin [1], qui ont également étudié l'essence tirée de jeunes pousses de *Pinus sylvestris*, ont confirmé la présence du pinène dans la fraction des terpènes, mais ils n'ont pu y déceler la présence du sylvestrène et du cadinène.

Umney a examiné une essence qu'il avait obtenue par distillation d'aiguilles récoltées près de Sevenoaks ; elle possédait une densité de 0,8855 et était lévogyre, sa ro-

(1) *Archiv. de Pharm.*, 1904, p. 521.

tation était de — 19°. Il y a trouvé environ 3,5 % d'acétate de bornyle ; la fraction distillant au-dessous de 170° ne dépassait pas 15 %.

En se basant sur les données fournies par les deux essenees qui ont été distillées par ces chimistes, on peut poser en principe que l'essence de *Pinus sylvestris* a une densité de 0,880 ; que sa rotation polarimétrique ne dépasse pas 20°, soit à droite, soit à gauche (cependant Schimmel et Cie ont trouvé une essence américaine qui avait un pouvoir rotatoire de — 25°), et qu'à la distillation elle ne fournit pas plus de 15 % de matières volatiles au-dessous de 170°, ni moins de 40 % entre 170 et 185°.

Pour déterminer jusqu'à quel point les différences de pouvoir rotatoire observées par lui et par Bertram pouvaient s'expliquer par les différences des saisons auxquelles les aiguilles avaient été cueillies, Umney soumit à la distillation des aiguilles récoltées à différentes époques de l'année : il constata que l'essence distillée en décembre avait un pouvoir rotatoire de — 7°45, au lieu de — 19° pour celle distillée en juin. Il en conclut que le sol et le climat sont les principaux facteurs qui influent sur le pouvoir rotatoire. La véritable essence de *Pinus sylvestris* ne se trouve pas dans le commerce. L'essence commerciale est le produit de la distillation de différents autres conifères.

L'essence de *Pinus pumilio* contient du pinène gauche, du phellandrène gauche, du sylvestrène, du cadinène, du dipentène et de l'acétate de bornyle (5 à 7 %). Cette essence a un poids spécifique de 0,865 à 0,875 et est lévogyre ; son pouvoir rotatoire est de — 5° à — 10° ; il doit en distiller plus de 10 % au-dessous de 165°. Un échantillon fractionné par Umney n'a donné que 2 % de produit passant au-dessous de 165° et 59 % passant entre 165° et 180°. Dans certaines années, on trouve des essences dont les cons-

tantes s'écartent considérablement de celles ci-dessus, ainsi que l'ont constaté Schimmel et Cie (1).

L'essence tirée des aiguilles du pin d'Alep (*Pinus halepensis Mill.*), en Algérie, présente quelque analogie avec celle du pin pumilio, dont elle se rapproche aussi par l'odeur. Cette essence a donné les constantes suivantes (2) : densité à 15° 0,8643 ; α_D — 3°,22 ; indice d'acidité 1,3 ; indice d'éther 21,2 = 7,4 °/₀ d'éther.

L'essence tirée des aiguilles de l'*Abies sibirica* est une des essences les moins chères parmi les véritables essences d'aiguilles de pin ; elle n'est pas en grande faveur. Son poids spécifique est de 0,910 à 0,920, son pouvoir rotatoire de — 40° à — 45°. Elle contient une faible proportion d'acétate de bornyle.

Les aiguilles du *Picea vulgaris* donnent une petite quantité d'essence dont le poids spécifique est de 0,880 — 0,890 et le pouvoir rotatoire de — 20° ; elle contient du pinène gauche, du phellandrène gauche, du dipentène, du cadinène et de l'acétate de bornyle gauche.

L'essence extraite du *Pinus picea* est semblable à la précédente. Elle a ordinairement un poids spécifique de 0,872 à 0,876 et un pouvoir rotatoire d'environ — 50°.

L'*abies canadensis* fournit un produit connu sous le nom d'essence de sapin du Canada. Cette essence a un poids spécifique d'environ 0,905, un pouvoir rotatoire d'environ — 20° et contient du pinène gauche, du cadinène et de l'acétate de bornyle gauche (3,6 °/₀), ainsi qu'une petite quantité de camphène.

L'essence d'aiguilles de *Pinus laricio* Poiret a été étudiée par Schimmel et Cie (3). L'analyse de deux échantillons a fourni les résultats suivants :

1° Densité à 15° 0,8646 ; α_D + 8° ; 17, indice d'éther 2,9

(1) Schimmel, *Bulletin*, oct. 1906.
(2) Schimmel, *Bulletin*, oct. 1906.
(3) Schimmel, *Bulletin*, avril 1906.

= 1 % d'acétate de bornyle; soluble dans 8 à 9 volumes et plus d'alcool à 90 %.

2° Densité à 15° 0,8701; α_D + 3°,29; indice d'éther 9,8 = 3,4 % d'acétate de bornyle; soluble dans 8 volumes d'alcol à 90 %

Les deux essences étaient incolores et possédaient une odeur agréable et balsamique.

Essence de pin maritime. — En soumettant à la distillation les pousses fraîches de pin maritime (*Pinus maritima* Mill), M. E. Belloni a obtenu une essence vert clair, possédant une saveur aromatique et l'odeur caractéristique des aiguilles de pin. Le rendement a été de 0,681 % pour les pousses fraîches, de 0,517 % pour les bourgeons séchés. Ces essences avaient les constantes suivantes :

A. — Essence de bourgeons frais. Densité à 15° 0,8810; α_D — 23°,46; $[\alpha]_{D_{15}}$ — 26°,518; indice d'acidité 0; indice d'éther 7,9; indice de saponification 7,9; éther 2,77 %; alcool combiné 2,13 %.

B. — Essence de bourgeons séchés. Densité à 15° 0,8963; α_D — 20°,15; $[\alpha]_{D_{15}}$ — 22°,355; indice d'acidité 5,43; indice d'éther, 8,27; indice de saponification 13,7; éthers 2,92 %; alcool libre 11,9 %; alcool combiné 2,28 %; alcool total 14,18 %.

Les essences sont insolubles dans l'alcool à 80 %, solubles dans 10 volumes d'alcool à 90 %, miscibles avec l'alcool à 95 % et au delà.

L'essence de *Pinus nigra* est caractérisée par le fait qu'elle contient 50 % d'acétate de bornyle. Son poids spécifique est de 0,925 environ et son pouvoir rotatoire de — 40°. Elle a été étudiée par Kremers. On a encore étudié un certain nombre d'autres essences d'aiguilles de pin, mais il nous paraît inutile de nous y arrêter; leurs principaux caractères sont consignés dans le tableau que nous donnons plus loin.

Tableau des essences de pin (d'après Schimmel)

Essence	Poids spécifique	Déviation	Eléments constitutifs
Abies excelsa (feuilles)	0,865-0,875	— 20 à — 60°	Pinène, limonène, cadinène, acétate de bornyle (4 à 7 %).
» (cônes jeunes). . .	0,855-0,870	— 60 à — 80°	Pinène, limonène, acétate de bornyle (4 à 7 %).
Pinus sylvestris	0,880-0,885	+ 20 à — 20°	Pinène, sylvestrène, dipentène, cadinène et acétate de bornyle (3,5 %).
Punis pumilio.	0,865-0,875	— 5 à — 10°	Pinène, phellandrène, sylvestrène, cadinène, acétate de bornyle (4 à 7 %).
Abies sibirica	0,910-0,920	— 40 à — 45°	Acétate de bornyle.
Picea vulgaris.	0,888	— 21°,40′	Pinène, phellandrène, dipentène, cadinène, acétate de bornyle.
Pinus nigra	0,925	— 39°,40′	Acétate de bornyle (50 %).
Pinus palustris	0,861	+ 23°,55′	
Pinus cubensis	0,868	+ 9°,6′	
Abies balsamea	0.892	— 29°,1′	Pinène (?), acétate de bornyle.
Abies canadensis.	0,907	— 20 à — 26°	Pinène, camphène, cadinène, acétate de bornyle.
Picea nigra.	0,913	— 23°,50′	Acétate de bornyle (38 %).

Au point de vue commercial, ces différentes essences d'aiguilles de pin ont des valeurs bien différentes. Il ne semble guère douteux que la majeure partie de l'essence d'aiguilles de pin du commerce vendue sous le nom d'essence de *Pinus sylvestris* ne soit obtenue par la distillation des cônes de l'*Abies pectinata* (*A. excelsa*). La véritable essence de *Pinus sylvestris* se trouve rarement dans le commerce. L'essence de *Pinus pumilio*, au contraire, se vend couramment sous son vrai nom, de même que certaines autres essences, comme par exemple l'essence de *Pinus sibirica*.

Outre la confusion qui résulte de la similitude des noms, il y a lieu de signaler encore la falsification de ces essences avec l'essence de térébenthine. Cette falsification est pratiquée couramment. Quoique l'acétate de bornyle qui donne à ces essences leur odeur caractéristique se trouve dans le commerce, il n'a supplanté les essences naturelles ni en parfumerie ni dans la pharmacie. Elles sont d'un usage courant comme remèdes contre certaines affections de la gorge et des voies respiratoires.

Essence de cyprès. — Extraite par distillation des feuilles et des jeunes rameaux de *Cupressus sempervirens* qui en fournissent environ 1 %. Cette essence a été étudiée par Schimmel et Cie (1) qui y ont trouvé les corps suivants : le furfurol, le pinène droit, le camphène droit, le sylvestrène droit, le cymène, une cétone, le sabinol (?), un alcool terpénique (?), le terpinéol droit fondant à 35°, sous forme d'éther (probablement l'acétate), l'acide valérianique, le cadinène gauche, un alcool sesquiterpénique, le camphre de cyprès (identique à l'alcool sesquiterpénique de l'essence de cèdre) et un composé à odeur de laudanum.

Cette essence présente les caractères suivants (nous indiquons les limites observées par Schimmel et Cie en faisant remarquer cependant qu'elles ne sauraient être considérées

(1) SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1905.

comme définitives, vu le petit nombre d'échantillons examinés) :

1. Essence de cyprès distillée dans le midi de la France : densité à 15° 0,868 à 0,878 ; α_D + 22° à + 31° ; indice d'acidité 0 ; indice d'éther 5 à 10 ; indice d'éther après acétylation 10 à 15 ; soluble dans 5 à 7 volumes et plus d'alcool à 90 °/₀.

2. Essence de cyprès distillée par Schimmel et Cie : densité à 15° 0,88 à 0,892 ; α_D + 4° à + 18° ; indice d'acidité 1,5 à 3,0 ; indice d'éther 15 à 22 ; indice d'éther après acétylation 11,78 ; soluble dans 6 volumes et plus d'alcool à 90 °/₀.

Comme on le voit par ces chiffres, les essences du midi de la France diffèrent considérablement par leurs caractères généraux de celles distillées en Allemagne. Schimmel et Cie expliquent ces différences par le fait que l'on emploie en France les rameaux et les feuilles à l'état frais, tandis que la matière soumise à la distillation en Allemagne se dessèche un peu pendant le transport et perd ainsi une partie de ses éléments volatils.

Schimmel et Cie (1) ont analysé également une essence extraite des fruits du cyprès, laquelle, par une coïncidence curieuse, ressemble absolument à l'essence française ordinaire : densité à 15° 0,8686 ; α_D + 30°48 ; indice d'acide 0 ; indice d'éther 6,74 ; indice d'éther après acétylation 11,78 ; soluble dans 6 volumes et plus d'alcool à 90 °/₀.

L'essence de cyprès est beaucoup employée en Allemagne contre la coqueluche. Répandue goutte à goutte, quatre fois par jour, en solution alcoolique (1 partie d'essence pour 4 parties d'alcool) sur le couvre-lit, l'oreiller et le linge des enfants, elle diminue rapidement la fréquence et l'intensité des quintes de toux aussi bien chez les enfants jeunes que chez ceux d'un âge plus avancé (2).

(1) Schimmel, *Bulletin*, 1904 et 1905.

(2) Pour plus de détails, voir le rapport publié sur ce sujet par le Dr Soltmann dans *Therapie der Gegenwart*, mars 1904, Leipzig.

II. — ANGIOSPERMES. — AMONOCOTYLÉDONES

—

Famille des graminées

Parmi les représentants de cette famille, c'est le genre *Andropogon* qui fournit les plantes les plus riches en essence. Celles-ci sont répandues sur tout le globe, mais ce n'est que sous les tropiques qu'elles produisent des parfums. Les espèces les plus importantes sont :

1° L'*Andropogon nardus* L., la citronnelle, très riche en essence, qui abonde tout particulièrement aux Indes Orientales.

2° L'*Andropogon citratus* L., qui fournit l'essence de lemon-grass.

3° L'*Andropogon Schœnanthus* L., qui fournit l'essence de palmarosa ou de géranium de l'Inde.

4° L'*Andropogon muricatus* Retz dont la racine fournit l'essence de vétiver.

Tous ces produits ont une grande importance commerciale; ils sont employés pour la fabrication de divers articles de parfumerie, soit directement, soit sous la forme de certains de leurs éléments, qu'on en extrait par des procédés chimiques.

ESSENCE DE CITRONNELLE

C'est la plus importante des quatre ci-dessus énumérées. Elle est extraite de l'*Andropogon nardus*. Cette plante est cultivée à Ceylan. La superficie consacrée à cette culture est de plus de 40.000 acres dans la province Sud de l'île. On trouve la citronnelle sur le flanc des coteaux quand ils ne sont pas plantés d'arbres à thé, ou quand ils ne sont pas envahis par la broussaille. Ses bouquets d'herbe, qui atteignent jusqu'à 1 mètre de hauteur, croissent isolément et d'une façon irrégulière.

M. Joyasuriya [1] a publié récemment sur l'industrie de la citronnelle à Ceylan un travail d'ensemble dans lequel on relève des renseignements intéressants.

D'après cet auteur, l'*Andropogon nardus* comprend quatre variétés connues qui se rangent en deux groupes : le *Mahapangiri* et le *Lanabatu*, dont chacun a ses avantages et ses inconvénients. Les plantes du premier groupe sont riches en substance aromatique et fournissent un rendement élevé en essence ; mais elles exigent un sol fertile, et doivent être replantées fréquemment. Les plantes du second groupe rendent moins d'essence, celle-ci est moins aromatique et, par suite, a moins de valeur ; par contre, elles réussissent dans un sol maigre et ne demandent pas de repiquage. Comme la plus grande quantité de l'essence de Ceylan provient des *Lanabatu*, on s'explique, d'après l'auteur, que l'essence de citronnelle de Ceylan ait une valeur commerciale inférieure à celle de l'essence de Java ou de Singapour. Le développement de la culture des *Mahapangiri* permettrait de remédier à cette situation et de réhabiliter une industrie jadis florissante.

L'herbe fraîche donne une essence d'une odeur désagréable ; c'est pourquoi on distille l'herbe convenablement séchée, exempte de moisissure. On fait trois ou quatre coupes par an. Le rendement en essence va en augmentant jusqu'à la troisième année et s'élève alors à 71 livres par acre et par an. A partir de la troisième année, il reste stationnaire, bien que la plante soit alors en bonne condition. Une plantation de citronnelle peut durer quinze ans ; à partir de ce moment, il faut renouveler les plantes si l'on veut obtenir de bons rendements.

Les conditions météorologiques exercent une grande influence sur la qualité de la plante. Aux faibles altitudes on obtient les plantes les plus riches en essence et celle-ci est de meilleure qualité qu'aux altitudes plus grandes.

Complétons ces renseignements par un extrait de la relation d'un voyage fait par M. Ch. Fritsche, de la maison Schimmel et Cie [2].

(1) *The Times of Ceylon* du 3 avril 1906, et *Oil Paint and Drug Reporter* 1906, 70, 25.

(2) Schimmel. *Bulletin*. Oct. 1898.

Les distillations se font exclusivement au pied des coteaux, où l'on trouve de l'eau en suffisante quantité, et où la température est relativement basse. Les installations se reconnaissent de loin, à leurs cheminées massives de 4 mètres de haut, qui naturellement frappent la vue du voyageur dans ces pays tropicaux. Dans la plupart des cas, leur construction est loin d'être primitive, comme le montrent les figures ci-contre ; il est même étonnant de constater à quel point de perfection elles ont été portées par les indigènes, qui forment la majorité des producteurs. Sous un long toit, destiné à la préserver du soleil, se trouve une chaudière à vapeur munie d'une soupape de sûreté et d'un niveau d'eau, et reposant sur de solides fondations. A côté sont disposés deux appareils à distiller cylindriques en fer, hauts de 6 à 7 pieds et larges de 3 à 4 pieds, auxquels s'adapte un chapiteau commun, allant de l'un à l'autre. Le col du chapiteau s'engage dans un grand tonneau en bois et dans un bassin à eau disposés sous le sol. L'installation se complète par un dernier récipient qui se trouve en contre-bas du bassin, dans un local fermé à clef, et qui est destiné à recevoir le liquide distillé. La figure 38 donne une esquisse sommaire d'une de ces installations.

« La manière dont on pratique la distillation ne présente rien d'extraordinaire ; il s'agit d'une distillation à la vapeur, sans addition d'eau. L'eau servant à refroidir le serpentin, une fois chaude, sert à l'alimentation de la chaudière, tandis que celle qui se trouve dans le bassin souterrain et destinée à achever le refroidissement de la portion du serpentin qui y circule. Ce qu'il y a de curieux, c'est que le produit distillé est conservé tel quel dans les récipients, sans qu'on procède au préalable à sa séparation d'avec l'eau. Pour les coolies, qui sont en outre plus ou moins disposés au vol, l'opération de la décantation serait trop difficile, de sorte qu'il faudrait préposer à chaque distillation une personne de confiance, qui demanderait des honoraires en conséquence, toutes choses qui prouvent que ce sont des raisons économiques qui président à la pratique suivie. Au bout de quelque temps, le propriétaire se rend sur les lieux et procède lui-même à la décantation. L'eau distillée est simplement jetée dès qu'on a besoin des vases qui la contiennent.

Une charge d'herbe sèche, car on n'emploie que de la matière

sèche, demande pour être distillée environ 6 heures, parfois plus, le bon marché du combustible et de la main-d'œuvre permettant de ne pas y regarder de si près. Une exploitation possédant une distillerie semblable exige le personnel suivant :

10 femmes pour couper l'herbe et la mettre en paquets;
3 coolies pour charger et voiturer;
3 coolies pour remplir, vider, distiller et pour nettoyer les alambics.

« Le coolie se paie environ 37 cents 50 par jour, les femmes touchent 18 cents (1 roupie = 100 cents = 1 fr. 65). Le combustible ne coûte rien. La province Sud de l'île étant très pauvre en bois, la distillation ne peut se faire pendant la saison des pluies, car alors on ne peut sécher l'herbe épuisée. Les frais d'une exploitation se bornent donc au salaire des ouvriers et à l'usure des appareils, qui est minime.

« Un appareil de 7 pieds de haut et 4, 5 pieds de diamètre pro-

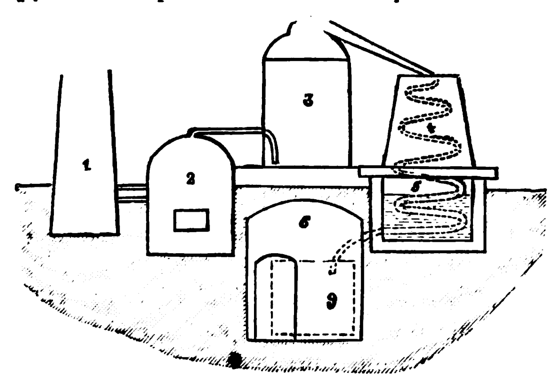


Fig. 38. — Appareils pour la distillation de la citronnelle.
1. Cheminée. — 2. Chaudière. — 3. Alambic. — 4 et 5. Condenseur. — 6. Sous-sol. — 9. Récipient de distillation.

duit (*fig. 38*) environ 16 à 20 bouteilles de 22 onces par jour, ce qui fait 360 à 440 onces. On ne pèse jamais la matière ; on se contente de charger l'alambic et on distille ensuite. Il est par conséquent difficile de donner des chiffres d'une exactitude rigoureuse pour les rendements. D'ailleurs, les résultats varient avec la saison, une égale quantité de matière donnant le moins d'huile à l'époque de la floraison, c'est-à-dire en Janvier et en Février ; tandis qu'en Juin et en Août, par exemple, on obtient

18 bouteilles = env. 400 onces par acre ; à l'époque de la floraison, le rendement est à peine de 125 à 150 onces par acre.

« Il paraît que dans certaines régions il existe également des appareils à feu direct. On peut cependant affirmer que la plus grande partie de l'essence de citronnelle est obtenue par la distillation à la vapeur. Quand on travaille à feu nu, il est naturellement nécessaire d'ajouter de l'eau. Remarquons encore que dans ce cas l'herbe n'est pas soumise à une dessiccation complète avant la distillation ; elle n'est cependant jamais humide quand on la charge dans l'alambic, car à partir du moment où elle est coupée il s'écoule plusieurs heures avant qu'elle ne soit soumise à la distillation. Pendant ce temps elle est exposée au soleil à une température de 47 à 52° C. suffisante pour lui enlever une bonne partie de son humidité.

On évalue à 600 le nombre d'appareils à distiller qui sont en marche à Ceylan ; ils produisent annuellement environ 1.000.000 lbs. d'essence de citronnelle.

Propriétés de l'essence. — L'essence de citronnelle est jaune pâle et possède une odeur aromatique très forte. Cette propriété, jointe au bas prix (3 à 5 fr. le kilogramme) fait qu'on l'emploie de préférence à toute autre essence pour parfumer les savons de toilette à bon marché. Elle fut tout d'abord étudiée par Dodge [1] qui montra qu'elle contient une forte proportion d'une aldéhyde, le citronnellal. D'autres savants ont montré depuis qu'elle renferme, en outre, des terpènes, qui sont le camphène et le dipentène, un alcool, le géraniol, et de petites quantités de bornéol et et de méthylheptenone. M. J. Flatau en appliquant à l'essence de citronnelle le procédé de séparation du citral et du citronnellal préconisé par J. Flatau et H. Labbé (voir au chapitre analyse), a trouvé dans l'essence de citronnelle 25 à 30 % de citronnellal et 2 à 5 % de citral [2]. La valeur d'une essence dépend essentiellement de sa teneur en géraniol total (géraniol + citronnellal). L'essence qu'on trouve

(1) *Amer. Journal of Chemistry*, XI, p. 656.

(2) *Bullet. Soc. chim.* 1899 (3), 21, 158.

dans le commerce est souvent falsifiée avec du kérosène, et parfois avec une essence dont l'identité n'est pas établie, mais dont les propriétés paraissent être celles de l'essence de baume de gurjun. Schimmel et Cie ont analysé une essence provenant de Ceylan, qui était falsifiée par un mélange de pétrole.

La densité de l'essence est très variable et il est difficile d'en fixer exactement les limites ; cependant, on peut considérer l'essence comme falsifiée lorsque son poids spécifique n'est pas compris entre 0,885 et 0,920. Elle dévie à gauche le plan de polarisation, et son pouvoir rotatoire varie avec son poids spécifique ; les essences à densité élevée produisent une déviation plus forte. Sa teneur en géraniol total (géraniol + citronnellal) varie de 60 à 80 %.

Les autres propriétés qui permettent de juger de la pureté de cette essence sont sa solubilité et son indice d'acétylation.

Solubilité de l'essence dans l'alcool. — Un volume d'essence mêlé à 1 ou 2 volumes d'alcool à 80 % à la température de + 20° doit donner une solution claire ou tout au plus opalescente ; la solution doit conserver sa limpidité même si l'on y ajoute jusqu'à 10 volumes d'alcool ; elle ne doit pas séparer de gouttelettes huileuses, même après un long repos. Cette épreuve de la solubilité constitue le « Schimmel's test » ou « épreuve de Schimmel ».

Cette méthode a été généralement adoptée dans les milieux compétents ; mais elle a soulevé chez les commerçants des plaintes au sujet des difficultés que présente, surtout à Ceylan, le maintien de la température d'observation prescrite (+ 20 degrés). Les auteurs de la méthode font remarquer qu'il n'est pas indispensable de maintenir la température absolument constante à + 20°, mais qu'elle peut varier de quelques degrés au-dessous de 20°, ce que l'on peut obtenir sans peine au moyen d'une glacière ordinaire. L'essentiel est que la température ne dépasse pas 20°.

D'ailleurs, si l'on observe exactement les conditions de l'essai, il n'est que rarement nécessaire de prolonger l'observation du mélange pendant un temps très long, car dans la plupart des cas la séparation éventuelle des goutelettes huileuses se produit très vite, parfois même instantanément.

En ce qui concerne les essences falsifiées par le pétrole, il résulte des expériences de Schimmel et Cie que l'essai de solubilité permet de reconnaître même une faible addition de pétrole américain, qui est peu soluble ; tandis que le pétrole russe, beaucoup plus soluble, échappe au contrôle lorsqu'il s'agit de faibles proportions (10 % au maximum). Pour rendre l'essai également applicable dans ce dernier cas, Schimmel et Cie recommandent le procédé suivant, déjà appliqué à Ceylan [1] : On ajoute à l'huile essentielle à examiner 5 % de pétrole et l'on essaie alors la solubilité du mélange dans l'alcool à 80 %. Une essence primitivement pure supportera dans ces conditions l'essai de solubilité. Ce moyen permet souvent de déceler des falsifications même très minimes.

Méthode de Kelway Bamber [2]. — Cette méthode doit, suivant son auteur, fournir des résultats plus précis que celle ci-dessus ; elle présente, en outre, cet avantage qu'elle permet de déterminer en même temps la quantité de la matière étrangère (insoluble dans l'alcool). On opère comme suit :

Deux centimètres cubes exactement mesurés d'huile de coco pure, exempte d'acide, sont mélangés à deux centimètres cubes d'essence de citronnelle et agités pendant une minute à la température de 29 à 30° avec 20 centimètres cubes d'alcool à 83 % en poids $\left(d\,\frac{30^\circ}{15^\circ} = 0{,}8273\right)$ [3] dans

[1] A Ceylan, on additionne l'essence à analyser de 4 à 6 % de pétrole et l'on essaie la solubilité du mélange dans l'alcool à 85 % en volumes.

[2] *Proc. chem. Soc.*, 1903, p. 292. — Schimmel, *Bulletin*, avril 1904.

[3] La commission impériale allemande d'étalonnage des poids et me-

un vase cylindrique gradué d'une manière spéciale ; le mélange est alors soumis à la force centrifuge pendant une demi-minute jusqu'à une minute. Dans ces conditions, l'essence de citronnelle pure reste en solution, l'huile de coco seule se sépare ; si l'essence de citronnelle contient une substance insoluble dans l'alcool, il se produit une augmentation du volume de l'huile de coco, d'où l'on peut déduire immédiatement la proportion de la falsification. En multipliant par 50 l'augmentation constatée, on trouve le pourcentage de la matière étrangère. Pour obtenir des résultats exacts, il est nécessaire de se conformer tout particulièrement à la force alcoolique indiquée (83 °/₀ en poids) ; dans les cas douteux, il est recommandable de faire un essai comparatif sur une essence de pureté authentique.

Pour se rendre compte de la valeur de cette méthode, Schimmel et Cie l'ont appliquée pour l'analyse d'une série d'échantillons d'essences de citronnelle pures ou additionnées de pétrole. Ils en concluent que le procédé de Bamber rend de bons offices pour l'appréciation qualitative d'une essence et que dans différents cas il permet même de déceler une falsification là où l'essai de solubilité n'en indique pas. Par contre, la méthode est absolument insuffisante pour le dosage des matières étrangères, tant à cause de leur solubilité plus ou moins grande dans l'alcool employé qu'à cause de l'exiguïté des divisions de l'échelle qui donne lieu à des erreurs de lecture.

Pour conclure, Schimmel et Cie affirment que le meilleur procédé pour constater les falsifications actuelles de l'es-

sures, se basant sur la formule calculée par Mendéléjeff, indique, pour un alcool qui titre exactement 83 °/₀, une densité à 15° de 0,84108 ; un alcool de cette nature présente à 30°, par rapport à 15°, une densité de $d \frac{30^\circ}{15^\circ} = 0,8283$. Il s'ensuit que le poids spécifique employé par M. Bamber $d \frac{30^\circ}{15^\circ} = 0,8273$, correspond à un alcool qui titre 83,39 °/₀ un poids. (SCHIMMEL).

sence de citronnelle par le pétrole est le suivant : on essaie d'abord la solubilité de l'huile essentielle dans l'alcool à 80 % suivant les indications données plus haut, ensuite on répète cet essai après addition de 5 % de pétrole russe. Les essences de citronnelle de Ceylan doivent, dans ce dernier cas, présenter à peu près la même solubilité que l'essence qui n'a pas été additionnée de pétrole, avec cette différence que l'opalescence est plus forte ; elle ne peut toutefois donner lieu, même dans ce cas, à une séparation de gouttelettes huileuses.

MM. Parry et Bennett (1) signalent une falsification de l'essence de citronnelle par l'alcool. Lors de la distillation de cette essence à la pression ordinaire, 20 % environ du produit passaient entre 82 et 83°, et cette fraction se composait principalement d'alcool éthylique. Cette falsification mérite d'être signalée, d'autant plus qu'elle ne peut être décelée ni par l'essai de solubilité ni par le procédé Bamber, qui ne se rapportent qu'aux matières étrangères insolubles dans l'alcool.

Il est bon de rechercher également dans l'essence les substances étrangères solubles dans l'eau. A cet effet, on agite vivement l'essence à essayer avec un égal volume d'eau dans un vase cylindrique gradué. Si l'essence contient des impuretés, solubles dans l'eau, il se produit une augmentation correspondante de la couche aqueuse ; dans le cas contraire, on n'observe aucune modification dans les volumes respectifs des deux couches superposées.

La méthode d'acétylation permet de déterminer non seulement la quantité de géraniol, mais encore le citronnellal, ce dernier étant transformé par l'anhydride acétique, quantitativement, en acétate d'isopulégol, isomère de l'acétate de géranyle.

Schimmel et Cie ont soumis à l'analyse 14 échantillons

(1) *Chemist and Druggist*, 1903, p. 1061.—Schimmel, *Bulletin*, avril 1904.

d'essence pure expédiés à leur maison par Ch. Fritsche. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Numéros	α_D à 20°	Densité à 15°	Teneur en géraniol (1)	Solubilité dans l'alcool à 80 p. 100 (Schimmel's test)
	degrés		p. 100	
1	— 0,46	0,892	88,6	1 : 1 jusqu'à 7 claire; de 7 à 10 trouble opalin.
2	— 0,54	0,852	80,9	Id.
3	— 0,48	0,892	82,5	Id.
4	— 0,18	0,890	85,4	1 : 1 jusqu'à 4,5 claire; de 4,5 à 10 trouble.
5	— 1,32	0,886	85,1	Id.
6	— 2,20	0,888	83,4	Id.
7	— 1,25	0,893	81,8	1 : 1 jusqu'à 8 claire : 8 à 10 trouble opalin.
8	— 0,53	0,890	90,6	1 : 1 claire jusqu'à 10.
9	— 7,10	0,919	56,9	1 : 1 jusqu'à 4 claire; de 4 à 10 trouble laiteux.
10	— 0,34	0,888	86,4	1 : 1 jusqu'à 4 claire; de 4 à 10 trouble opalin.
11	— 9,53	0,915	65,5	1 : 1 jusqu'à 10 claire; au bout d'une heure faible trouble.
12	—20,37	0,896	50,4	1 : 1 jusqu'à 3 claire; de 3 à 7 fort trouble; de à 10 trouble faible.
13	— 7,13	0,918	54,1	1 : 1 jusqu'à 3 claire; de 3 à 10 fort trouble.
14	— 9,36	0,908	61,1	1 : 1 jusqu'à 4 claire; de 4 à 10 trouble faible.

(1) « Teneur en géraniol » comprend aussi teneur en citronnellal.

D'après les résultats fournis par ces essais, on peut diviser les 14 essences en deux groupes comprenant : l'un les essences à teneur élevée en géraniol, à faible rotation et à faible densité ; l'autre celles à faible teneur en géraniol, à densité et à rotation élevées.

Umney et Swinton ont essayé d'expliquer ces différences ; ils sont arrivés à conclure de leurs expériences que les essences à densité élevée et à faible teneur en éléments acé-

tylables sont celles qui ont été obtenues par distillation à feu nu, tandis que celles à densité plus faible proviennent de la distillation par la vapeur. D'après eux, les différences observées ne dépendent nullement de différences possibles dans la qualité des plantes employées. Ils attribuent l'élévation de la densité à la présence d'un sesquiterpène non encore décrit jusqu'à présent, et l'élévation du pouvoir rotatoire à la présence d'un terpène très actif. En tous cas, il est certain que les essences à poids spécifique élevé ont moins de parfum, car elles contiennent moins d'aldéhyde et d'alcool, corps auxquels l'essence doit principalement ses propriétés odorantes.

L'aldéhyde, le citronnellal, qui possède l'odeur caractéristique de l'essence de citronnelle, se trouve également dans le commerce. Son prix est de quinze à vingt fois celui de l'essence, et il est certain qu'elle est loin de posséder des avantages en rapport. Les échantillons les plus purs que Parry ait examinés étaient des liquides incolores, doués d'un faible pouvoir rotatoire et ayant une densité d'environ 0,873.

ESSENCE DE LEMONGRASS

Cette essence est le produit de la distillation de l'*Andropogon citratus*, originaire du continent indien et de Ceylan. Les principaux centres de production de cette plante sont la Cochinchine, Ceylan et Singapour, quoiqu'elle soit également très répandue dans la péninsule et aux Indes occidentales. La plus grande partie de l'essence de lemongrass que l'on reçoit en Europe est expédiée des ports de la côte de Malabar. Elle est fabriquée à peu près dans les mêmes conditions que l'essence de citronnelle ; mais, comme sa consommation est loin d'être aussi considérable que celle de cette dernière, elle est produite en majeure partie par les indigènes. Sa production annuelle est d'environ 225 000 kilogrammes. Elle est surtout employée en parfumerie où elle est très appréciée grâce à son odeur qui ressemble à celle de

la verveine ; aussi, on la désigne parfois sous le nom de verveine des Indes.

Depuis quelques années, cette essence est employée en quantités considérables à l'extraction du citral, son principal élément dont elle renferme des quantités atteignant parfois 85 %. On sait d'autre part que le citral est employé dans la fabrication de l'ionone. Or, ce succédané de l'essence de violette est un produit très rémunérateur ; il est donc de nature à tenter les producteurs de parfums. Des imitations de l'ionone ayant paru sur le marché, il a fallu expliquer leur origine et justifier les différences qui existent entre elle et le produit de Tiemann et de Laire. Cette justification et la réponse des inventeurs de l'ionone nous ont valu une étude plus complète de l'essence de lemongrass.

Les auteurs qui ont pris part à ce tournoi sont, d'une part, MM. Tiemann (1), Dœbner (2), Schimmel et Cie (3) ; et d'autre part, MM. Ziegler (4) et Stiehl (5). Nous ne retiendrons de ces recherches que ce qui concerne spécialement l'essence de lemongrass.

Le point de départ du débat a été la prise de brevets, par une maison de Hambourg, pour la préparation d'une essence de violettes artificielles différente de l'ionone, en partant de l'huile de lemongrass (6).

D'après M. Ziegler, si l'on emploie, au lieu de citral, de l'essence brute de lemongrass ou, ce qui est encore préférable, celles de ses parties dont on a séparé par distillation les autres parties correspondant au citral, de sorte qu'elles aient un point d'ébullition de 115 à 130° sous 12 millimètres de pression, on obtient des résultats autres

(1) *Berichte*, 31, pp. 867, 2313, 3278, 3297 et 3324.
(2) *Berichte*, 3, p. 1888.
(3) *Bulletin*, octobre 1898.
(4) *Journ. prakt. Chemie*, 1898, p. 493.
(5) *Journ. prakt. Chemie*, 1898, p. 51.
(6) Brev. fr., n° 360, 319. Demande du brev. all., n° 9386 du 7 octobre 1896.

que ceux observés par M. Tiemann, en les faisant bouillir avec de l'acétone, une solution d'hypochlorite de chaux et de l'alcool additionné de nitrate de cobalt. On obtient alors une essence ne contenant pas de chlore, presque sans odeur, d'un poids spécifique de 0,898 à 20°, et dont le point d'ébullition est généralement compris entre 155 et 170° sous une pression de 12 millimètres, tandis que la pseudo-ionone de M. Tiemann a un poids spécifique de 0,9044 et bout à une température de 143 à 145° sous 12 millimètres de pression (1).

L'essence de lemongrass est un liquide dont la couleur varie du jaune au brunâtre ; sa densité est de 0,905. Elle est parfois inactive, et sa déviation est presque toujours comprise entre + 3° et + 1°. Elle est souvent falsifiée avec des huiles fixes qui, non seulement modifient son poids spécifique, mais encore la rendent insoluble dans l'alcool. A l'état pur elle forme une solution limpide avec trois fois son volume d'alcool à 70 %. Son élément principal est le citral qui s'y trouve dans la proportion de 75 à 85 %. On y a trouvé, en outre, du méthylheptenone et du géraniol, des traces de citronnellol et, peut-être, du linalol. Elle contient environ 10 % de terpènes. D'après Stiehl, ces terpènes sont du limonène et du dipentène ; elle renferme également des traces de cymène. Ce sont là les seuls éléments dont la présence ait été constatée dans cette essence.

La valeur de l'essence de lemongrass dépend donc principalement, sinon entièrement, de sa richesse en citral. Il est dès lors important de pouvoir doser cet élément, ou tout au moins d'en déterminer la proportion avec une approximation suffisante. On y arrive en agitant l'essence avec une solution de bisulfite de sodium de la manière que nous avons décrite dans un chapitre précédent. Il faut se rappeler toutefois que ce n'est là qu'une détermination approximative, car une

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, p. 621.

certaine quantité de citral est convertie en dérivés de l'acide sulfonique, solubles dans l'eau, tandis qu'une autre partie reste inaltérée. Malgré cela, ce procédé est très utile comme moyen de comparaison.

D'après la plupart des chimistes qui ont étudié l'essence de lemongrass, le citral est la seule aldéhyde qu'elle renferme, à l'exception d'une aldéhyde isomère et de citronnellal. Sur ce point, Tiemann, Semmler et Dœbner, qui font autorité en tout ce qui concerne cette essence, sont complètement d'accord.

Plus récemment, Stiehl [1] affirmait en avoir isolé trois aldéhydes différentes de la formule $C^{10}H^{16}O$. Cet auteur attribue la grande proportion de citral, ordinairement contenue dans cette essence, à l'isomérisation des autres aldéhydes par le bisulfite de sodium employé à les séparer et qui est généralement trop acide. Il affirme que cette isomérisation n'a pas lieu quand ce sel est tout à fait pur. Les trois aldéhydes seraient : l'aldéhyde citriodorique de Dodge ; 2° le citral ou géranial de Tiemann et Semmler ; 3° le licarhodal gauche de Barbier et Bouveault. Leurs constantes seraient les suivantes :

	Aldéhyde citriodorique	Citral	Licarhodal ou allolemonal
Point d'ébullition	228-229°	225-227°	233-235°
Poids spécifique à 20°	0,8883	0,8868	0,9017
Rotation	0°	0°	— 5°,6
Point de fusion du composé formé avec l'acide naphtocinchoninique .	204°	197°	235°

Toutefois, Dœbner a montré de façon concluante, que ces autres aldéhydes ne sont que du citral impur, et que ce qui a été dit plus haut sur cette essence est exact. Tiemann et

(1) *Journ. prakt. Chem.*, 1898, p. 51.

Semmler ont également recommencé leur étude et ont confirmé tous les résultats qu'ils avaient obtenus en premier lieu.

Schimmel et Cie [1] ont analysé un échantillon d'essence de lemongrass distillée au laboratoire du Gouvernement à Saïgon (Cochinchine). Cette essence avait les propriétés suivantes : Densité à 15° 0,8917 ; α_D — 0° 10 ; teneur en aldéhyde environ 82 %. Elle est insoluble dans 10 volumes d'alcool à 70 %; soluble dans 0,9 volumes d'alcool à 80 %, l'addition d'une nouvelle quantité d'alcool provoque aussitôt un trouble ; elle donne d'abord une solution limpide dans l'alcool à 90 %, mais l'addition de plus de 1,5 volumes amène un trouble. D'après ces données, l'essence serait analogue à l'essence de lemongrass des Indes Occidentales et à l'essence d'Afrique. Par suite de son défaut de solubilité, elle a une valeur commerciale moindre que l'essence ordinaire de lemongrass des Indes Orientales.

Les mêmes chimistes ont analysé un échantillon d'essence extraite des herbes d'Andropogon cultivées au jardin botanique de Victoria (Cameroun). Cette essence était de couleur jaune et possédait une odeur forte et aromatique ; elle présentait les caractères suivants : Densité à 15° 0,8929 ; α_D — 0°,8 ; teneur en aldéhyde (citral) 84 % ; sa solution avec l'alcool à 70 % n'était pas claire, et ses solutions avec l'alcool à 80 %, l'alcool à 90 % et même l'alcool absolu, claires au début, se troublaient plus ou moins fortement par addition ultérieure d'alcool. L'essence rentre dans la même catégorie que celle ci-dessus.

ESSENCE DE GÉRANIUM D'INDE (PALMAROSA)

Cette essence n'a aucun rapport avec l'essence de géranium (*pelargonium*), si ce n'est qu'elle s'en rapproche par son odeur. Elle se trouve dans le commerce, en Europe, sous les noms d'essence de géranium d'Inde, d'essence de géranium de Turquie, d'essence de palmarosa.

(1) Schimmel, *Bulletin*, oct. 1904.

Jusqu'en ces derniers temps, on avait considéré l'essence de gingergrass comme étant également une sorte d'essence de palmarosa — de qualité inférieure, — mais les recherches de Schimmel et Cie lui assignent une individualité propre, ainsi qu'on le verra plus loin.

L'essence de géranium d'Inde est obtenue par distillation de l'*Andropogon Schœnanthus*. Il règne malheureusement une grande confusion au sujet des différentes espèces ou variétés d'Andropogon, dont la nomenclature botanique elle-même ne présente rien de certain, même dans les ouvrages scientifiques.

On n'a pas encore élucidé la question de savoir si, comme on l'a souvent prétendu, le climat et la nature du sol influent sur les végétaux au point qu'une seule et même espèce, cultivée dans un milieu différent, puisse produire une essence de composition différente ; cette hypothèse est parfaitement admissible et, dès lors, elle expliquerait en partie les anomalies que l'on a si souvent constatées dans la composition des diverses essences fournies par le genre Andropogon. Ainsi, Schimmel et Cie ont examiné à plusieurs reprises des essences authentiques provenant des Indes Occidentales ; d'après les renseignements recueillis, ces essences étaient fournies par l'*Andropogon Schœnanthus* et auraient dû être, par conséquent, des essences de palmarosa, correspondant aux produits distillés des Indes Orientales ; en réalité, elles ressemblaient beaucoup plus à l'essence de lemongrass qu'à celle de palmarosa. Des faits du même genre ont été observés au laboratoire de M. Roure-Bertrand fils, à Grasse, d'où il semble résulter qu'une même plante fournirait dans certains cas une essence riche en géraniol, tandis que dans d'autres conditions, elle produirait une huile essentielle renfermant en proportion prédominante l'aldéhyde correspondante, le citral.

M. Ch. Sawyer, avec qui nous étions en relations depuis des années, avait essayé d'établir une classification exacte

des plantes du genre Andropogon ; il est mort sans avoir atteint son but. De son travail il résulte que la solution de cette question présente des difficultés considérables vu que les plantes du genre Andropogon sont assez instables dans leur forme et leurs propriétés, ce qui rend difficile la distinction des espèces les unes des autres. C'est notamment le cas de l'*Andropogon Schœnanthus*. Il en existe, en outre, une foule de sous-espèces, de variétés et de formes de transition, qui viennent compliquer la tâche du savant. D'un autre côté, les essences fournies par les différentes variétés présentent à leur tour des différences de propriétés et de composition, ce qui explique pourquoi on ne puisse pas toujours remonter avec certitude des huiles essentielles aux plantes-mères. Enfin, le climat, la nature du sol et, spécialement pour la citronnelle, l'époque de la coupe des herbes doivent exercer une certaine influence sur la composition des essences.

L'andropogon Schoenanthus, végète à l'état sauvage sur de vastes étendues dans les provinces septentrionales et orientales de l'Inde, particulièrement dans le Nord-Ouest et dans le Pendjab. Elle croît également en abondance dans le Décan, dans l'Inde Centrale et dans le Cachemire. D'après Schimmel, les districts qui en produisent le plus sont ceux de Nagpour-Kandeisch et de Djoubboulpour. Le passage suivant, tiré de la *Pharmacographia indica*, est particulièrement intéressant à cet égard :

Les distillateurs d'essence du Kandeisch appellent cette plante *Motiya* quand les inflorescences sont jeunes et d'une couleur blanc-bleuâtre ; quand elles sont arrivées à maturité et devenues rouges, on les appelle *Sonfiya*. L'essence qu'on en extrait dans le premier cas a une odeur plus délicate que celle qu'on en tire dans le second. On ajoute ordinairement de l'essence de Motiya à l'essence de Sonfiya qui, seule, ne se vendrait pas bien sur les marchés d'Europe.

« A l'origine, la fabrication de l'essence était localisée à Pimpalner, mais comme elle est l'objet de demandes suivies, la fabrication s'est étendue progressivement jusqu'à Nandurbar, Shahada et Talada. Les fabricants sont des musulmans qui, à la fin de la période des pluies, vers septembre, lorsque la plante est près d'atteindre sa maturité, l'achètent aux Bhils, la mettent en tas, et installent leurs alambics sur les bords des ruisseaux, dans des endroits où ils trouvent du bois et de l'eau en abondance, En 1878-1879, le nombre des alambics était de 197, et la production d'essence d'environ 3.600 kilorgrammes. Plus de 100 alambics fonctionnent rien qu'à Nandurbar, et l'augmentation de la fabrication n'a d'autre obstacle que la rareté des plantes. Le rendement en essence est d'environ 3 %. L'essence est mise dans des outres et envoyée à dos de bœufs par le défilé de Kundatrabi à Surdt, et par Dhulia et Manmad à Bombay. De Bombay elle est expédiée aux ports de la Mer Rouge, à Constantinople, Trieste et Londres.

Cette essence est un liquide jaune pâle souvent foncé à cause des procédés primitifs de distillation employés par les indigènes qui mettent trop peu d'eau dans les alambics, de sorte que la plante est souvent brûlée ; elle est incolore après rectification. Son odeur caractéristique de géranium la fait rechercher par la parfumerie qui y trouve, à un prix relativement peu élevé, un parfum qui rappelle à la fois celui de la rose et celui du géranium. Actuellement le prix de cette essence varie de 21 à 28 francs le kilogramme, c'est-à-dire qu'il est d'environ la moitié du prix des essences fines de géranium d'Algérie ou de la Réunion. A l'état de la pureté, elle a une densité de 0,885 à 0,896 et est presque inactive ; son pouvoir rotatoire varie entre —2° et +2°, mais il est généralement inférieur à — 1° ou + 1°. Elle est soluble dans trois fois son volume d'alcool à 70 %. Les éléments connus de cette essence sont ; un alcool, le géraniol, les éthers de cet alcool (principalement les éthers acétique et caproïque), la méthylheptenone (?) et un terpène, le dipentène. La finesse de son parfum est

due entièrement au géraniol et à ses éthers ; leur dosage présente dès lors de l'importance.

La saponification des éthers n'exige pas moins de 3 ni plus de 5 °/₀ de potasse. La proportion ordinaire d'éthers est de 10 à 15 °/₀. Le géraniol libre varie de 65 à 85 °/₀. Ce dernier corps est dosé de la manière ordinaire par acétylation, en convertissant le géraniol en son éther acétique, et en le saponifiant suivant le mode opératoire que nous avons décrit au chapitre des analyses. Le géraniol total (libre et combiné) varie de 75 à 92 °/₀. Schimmel et Cie donnent les chiffres suivants qu'ils ont trouvés pour 4 échantillons purs de cette essence.

Teneur en géraniol

	Combiné	Libre	Total
1	12,1	76,36	88,46
2	13,55	69,98	83,33
3	8,67	68,23	76,9
4	8,48	83,15	91,63

En saponifiant 500 grammes d'essence de géranium par la quantité convenable de potasse alcoolique à 5 °/₀, MM. Flateau et Labbé ont pu isoler du géraniol distillant entre 125 et 128° sous une pression de 32 mm. un acide passant de 195 à 200° sous la même pression. Cet acide, caractérisé par l'analyse de ses sels de calcium, d'argent, de baryum et de cuivre, répond à la formule $C^{14} H^{28} O^2$. L'acide est saturé, fond à 28° 2, et comme le point de fusion de l'acide myristique est 53°, 8, il en résulte que c'est un isomère de ce dernier. Dans la solution aqueuse, d'où ils ont précipité l'acide solide, MM. Flateau et Labbé ont encore reconnu la présence d'acide acétique et de petites quantités d'acide butyrique.

MM. Schimmel ayant trouvé jadis [1] en opérant sur 100 kgr. d'essence, qu'elle renfermait de l'acide acétique et de l'acide caproïque, maintiennent leurs dires et admettent que, vu le peu d'essence mise en œuvre par les chimistes français, la présence de l'acide caproïque a pu leur échapper. Ils ajoutent que MM. Flateau et Labbé ont sans doute étudié une essence qui avait été falsifiée par un corps gras (huile de coco ou analogue), ce qui arrive fréquemment.

Quoi qu'il en soit, il est certain que cette essence est souvent falsifiée avec des huiles grasses, de l'essence de térébenthine ou de l'essence de pétrole. Toutes ces fraudes sont faciles à déceler, car elles modifient sensiblement la solubilité de l'essence de géranium dans l'alcool : les huiles grasses laissent un résidu volatil quand on distille l'essence par la vapeur, l'addition de pétrole modifie le pouvoir rotatoire et diminue la proportion d'éthers et de géraniol.

L'essence de géranium vraie a une odeur plus fine que l'essence de géranium des Indes, mais la différence de prix compense largement la différence de qualité. Le géraniol, qui est l'élément principal de l'essence de geranium d'Inde, se trouve également dans le commerce à l'état pur ; on le tire de différentes sources, principalement de l'essence de citronnelle. Le rhodinol du commerce paraît être un mélange de géraniol et d'autres alcools, principalement de citronnellol.

L'essence de géranium d'Inde est beaucoup employée pour falsifier l'essence de roses et l'essence de géranium vraie ; cette dernière à son tour sert parfois à falsifier l'essence de roses.

Balfour affirme que l'essence de géranium d'Inde a la propriété d'empêcher la chute des cheveux et de favoriser leur repousse à la suite de certaines maladies aiguës, mais cette assertion n'a pas été suffisamment contrôlée.

(1) SCHIMMEL. *Bulletin*, 1906.

ESSENCE DE VÉTIVER

Cette essence est le produit de la distillation des racines d'*Andropogon muricatus* Retz (*A. squarrosus* L.), connues au Bengale sous le nom de Khas-Khas.

Cette plante est herbacée, vivace ; elle forme des touffes qui atteignent une assez grande hauteur ; on la rencontre dans toute la région qui avoisine la côte de Coromandel, le Mysore, le Bengale, la Birmanie et le Pendjab. On la trouve également à la Réunion, à l'île Maurice et aux Antilles. Au contraire des plantes herbacées que nous avons décrites dans les pages précédentes, les feuilles de celle-ci sont tout à fait inodores, tandis que les racines possèdent une odeur forte et agréable.

Les portions qui passent dans la première phase de la distillation sont beaucoup plus volatiles et plus légères que celles qui passent vers la fin de l'opération. On sépare les portions légères des portions lourdes en se servant d'un alambic muni d'une double enveloppe dans laquelle on injecte de la vapeur à une pression d'environ 10 kilogrammes jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'essence. On obtient ensuite l'essence lourde en faisant passer dans l'alambic de la vapeur directe à une pression plus élevée. Toutefois, l'essence distillée en Europe est ordinairement le produit d'une seule distillation, et les essences fractionnées ne se trouvent guère dans le commerce. D'après Piesse, 100 kilogrammes de plantes fourniraient à peu près 560 à 630 grammes d'essence ; Watts affirme, au contraire, que le rendement n'est que de 125 grammes. D'autres observateurs enfin indiquèrent 0,2 à 0,4 °/₀. La moyenne paraît être de 1 °/₀.

Cette essence n'est employée que pour la parfumerie fine ; elle est souvent falsifiée avec de l'huile grasse. On ne sait que peu de chose des propriétés chimiques de ses éléments constitutifs, car on ne les a guère étudiés, même

d'une façon superficielle. L'essence non fractionnée, c'est-à-dire telle que la fournit la distillation de la racine, a une densité de 1,01 à 1,03. Elle est dextrogyre, et a un pouvoir rotatoire de + 25° à + 40° ; elle donne une solution limpide avec 1,5 à 2 volumes d'alcool à 80 %.

Schimmel et Cie donnent les chiffres suivants pour des essences parfaitement pures, distillées par eux-mêmes :

Densité	1,019 à 1,027
Angle de rotation	+ 25 à + 26°
Indice de saponification (KOH %). . . .	7 à 8
Solubilité dans l'alcool à 80 %.	1 dans 1,5 à 2

Le fractionnement des essences distillées par eux a donné les résultats suivants :

Point d'ébullition à la pression de 23 mm.	Proportion centésimale	Rotation
144 — 164°	8	— 4°,10
164 — 170°	10	— 3 ,20
170 — 180°	24	+ 2 ,5
180 — 185°	30	+ 31 ,40
185 — 200°	20	+ 47 ,5

Le parfum de cette essence se marie parfaitement avec celui de la racine d'iris et celui des fleurs de cassie (*Acacia farnesiana*).

ESSENCE DE GINGERGRASS

Cette essence avait été considérée jusqu'en ces dernières années comme une sorte inférieure d'essence de palmarosa. Elle était, en effet, de qualité très irrégulière et semblait provenir d'un mélange de rebuts de toutes sortes ; mais depuis quelques années, elle se présente sous forme d'un produit parfaitement pur et de qualité régulière, ainsi que le font remarquer MM. Schimmel et Cie dans l'étude analytique qu'ils lui ont consacrée. Il ressort de cette

étude que l'essence de gingergrass est bien distincte de l'essence de palmarosa ou de géranium d'Inde. La plante qui la fournit doit différer sensiblement de l'*Andropogon Schœnanthus;* mais les recherches qu'on a faites pour l'identifier sont restées vaines jusqu'à présent.

L'essence étudiée par Schimmel et Cie (1), présentait les propriétés suivantes : densité à 15° 0,9380 ; α_D + 22°40 ; indice de saponification 24 ; indice de saponification de l'essence acétylée 166. Elle était soluble dans l'alcool à 70° dans la proportion de 1 partie d'essence pour 2,3 parties d'alcool ; une nouvelle addition rendait la solution légèrement trouble. Elle distillait entre 50° et 100° sous une pression de 5 à 6 millimètres. Les chimistes de la maison Schimmel y ont découvert les corps suivants : le phellandrène droit, qui est probablement identique avec le d-α-phellandrène de Wallach, le limonène droit, le dipentène, un alcool $C^{10}H^{16}O$ qui est l'alcool dihydrocuminique, le géraniol et la carvone inactive.

***

Telles sont les essences de graminées des Indes sur lesquelles nous possédons des renseignements certains. Il nous reste encore à signaler l'essence obtenue par la distillation de l'*Andropogon lanigerum,* dite « herbe pour chameau », et celle tirée de l'*Andropogon odoratus.* L'*Andropogon lanigerum* croît en abondance sur les sommets les moins élevés de l'Himalaya et du Thibet; on l'a également trouvé au Beloutchistan. Le Dr Dymock a distillé des plantes fraîches qui lui ont donné un rendement de 1 %. D'après Schimmel, cette essence a une densité de 0,915 à 0,919 et un pouvoir rotatoire compris entre — 4° et + 34°38. Elle contient du phellandrène et bout entre 170 et 250°. Elle a l'odeur de l'élémi.

L'essence provenant de la distillation des parties vertes

(1) Schimmel, *Bulletin,* avril et octobre 1904 ; avril 1905 ; octobre 1906.

de l'*Andropogon odoratus* a un poids spécifique de 0,945 à 0,950 et un pouvoir rotatoire de — 22° à — 23°. Le rendement est inférieur à 0,5 %.

Famille des Aroïdées

ESSENCE DE CALAMUS

Cette essence (qu'il ne faut pas confondre avec celle de *Calamus aromaticus*) provient de la distillation du rhizome de l'acore (*Acorus Calamus*), plante herbacée qui végète dans les eaux stagnantes, sur le bord des fossés et des étangs ; elle est très répandue en Alsace, en Bretagne, en Normandie et en Belgique. On la cultive également dans les régions marécageuses des Indes. Le parfum de la plante et de son essence semble être d'autant plus accentué que le climat est plus chaud.

On trouve le rhizome d'origine européenne dans le commerce sous forme de cylindres un peu aplatis, d'environ 10 centimètres de longueur et 2 centimètres d'épaisseur. Il ne s'améliore pas avec le temps ; il ne gagne pas non plus en qualité par la décortication qu'on lui fait subir parfois pour lui donner meilleure apparence, car l'huile essentielle paraît être plus abondante dans les couches superficielles de la racine, de sorte que la décortication ne fait que l'appauvrir.

Les rhizomes provenant des Indes se présentent sous formes de cylindres aplatis un peu contournés ; chaque rhizome porte à sa surface supérieure des cicatrices, d'ailleurs peu accentuées, laissées par les feuilles, et souvent garnies de poils, et à sa surface inférieure une ligne en zig zag de petites protubérances circulaires représentant les cicatrices des racines. Ces rhizomes sont en général rugueux et recroquevillés ; leur couleur varie du brun foncé au brun orangé ; leur cassure est nette, analogue à celle du liège ; l'intérieur est spongieux, brun pâle. Ils possèdent

une odeur aromatique, une saveur âcre un peu amère. Le rhizome pulvérisé est employé comme poudre à sachets.

La distillation du rhizome d'origine allemande a donné à Schimmel, 0,8 °/₀ d'huile essentielle ; à l'état frais il en donne de 1,5 à 3,5 °/₀. Les rhizomes du Japon en fournissent jusqu'à 5 °/₀. L'essence tirée des racines sèches n'est pas identique à celle qu'on obtient des racines fraîches : celle-ci a une odeur plus fine et est plus soluble dans l'alcool faible que celle-là. Mais on ne sait que peu de chose des propriétés chimiques de l'essence d'acore. Kurbatow assure qu'elle renferme une grande proportion d'un terpène bouillant à 158—159°, qui donne naissance à un chlorhydrate cristallisé fondant à 65° et ayant une densité de 0,8793 à 0°. D'après l'étude qu'il a faite de cette essence, M. Parry croit pouvoir affirmer que le terpène est probablement du pinène impur. En outre de ce corps, l'essence d'acore semble contenir encore un sesquiterpène et certains éléments oxygénés qui n'ont pas encore été identifiés ; en distillant les terpènes sous pression réduite, on obtient comme résidu une huile d'un poids spécifique de 1,000 à 1,018, ce qui montre que les éléments oxygénés de cette essence ont une densité élevée.

Schimmel et Cie donnent les chiffres suivants pour 11 échantillons qu'ils ont distillés eux-mêmes.

Poids spécifique	Angle de rotation	Poids spécifique	Angle de rotation
0,970	+ 20°,44′	0,967	+ 17°,10′
0,962	+ 31	0,966	+ 27 ,12′
0,969	+ 18	0,966	+ 13 ,8′
0,967	+ 20	0,966	+ 22 ,55′
0,963	+ 15 ,50′	0,969	+ 15 ,10′
0,964	+ 16 ,47′		

On est presque autorisé à conclure de ces chiffres que la densité de l'essence varie entre 0,960 et 0,970 et le pouvoir

rotatoire entre + 12 et + 35°. Toutefois, l'essence extraite des rhizomes du Japon sort de ces limites : son poids spécifique est de 1,000, ce qui indique qu'elle contient relativement peu de terpènes.

Un autre caractère qui servira à identifier cette essence, c'est que, quand elle est pure, quelle que soit son origine, elle est soluble dans l'alcool à 90 °/₀.

L'essence d'acore est employée dans la fabrication des liqueurs où elle entre dans la composition des cordiaux ; en parfumerie on s'en sert pour parfumer certaines eaux de toilette. Elle vaut actuellement 15 à 18 francs le kilogramme.

On extrait également une essence des feuilles fraîches d'*Acorus Calamus*, qui en rendent 2 à 3 °/₀ ; elle a un poids spécifique de 0,965 et un pouvoir rotatoire d'environ + 20.

Famille des liliacées

ESSENCE D'AIL ET D'OIGNON

Essence d'ail. — On l'extrait par distillation des gousses fraîches, entières, de l'ail, *Allium sativum*. Le rendement moyen en essence est d'environ 55 grammes par 100 kilogrammes de plantes, d'après Schimmel ; cependant Wertheim a obtenu 160 à 220 grammes pour le même poids de matière. Cette essence possède l'odeur désagréable caractéristique de l'ail ; elle est optiquement active et a un poids spécifique de 1,045 à 1,060.

Elle a été étudiée par Wertheim, qui y a trouvé du sulfure et de l'oxyde d'allyle. L'étude la plus récente et la plus digne de confiance que l'on possède sur cette huile est due à Semmler [1]. L'ail qu'il a soumis à la distillation lui a fourni 0,09 °/₀ d'une essence d'un poids spécifique de 1,0525 à 14°,5. Placée dans un mélange réfrigérant, elle déposa une petite quantité de cristaux. Elle ne contenait pas

(1) *Archiv. de Pharm.*, ccxxx, p. 434.

d'oxygène ni par conséquent d'oxyde d'allyle. La distillation fractionnée sous une pression de 16 millimètres donna quatre portions principales. La portion 1 (6 %) consistait en disulfure d'allylpropyle $C^6H^{12}S^2$, huile jaune vif d'un poids spécifique de 1,0231 à 15°, bouillant à 66–69° sous une pression de 16 millimètres et possédant une odeur d'oignon. La portion 2 (60 %) était du disulfure d'allyle $C^6H^{10}S^2$, huile jaune clair ayant l'odeur de l'ail, bouillant à 78-80° sous la pression de 16 millimètres, se décomposant à 150° et possédant un poids spécifique de 1,0237 à 15°. La portion 3 (20 %), bouillant à 112-122° sous la même pression, était composée d'un corps $C^6H^{10}S^3$ dont la constitution exacte ne fut pas établie. La fraction 4 (10,5 %) bouillait au-dessus de 122°. Elle contenait encore plus de sulfure et correspondait à la formule empirique $C^6H^{10}S^4$. Semmler affirme que l'essence d'ail ne contient pas de sulfure d'allyle $(C^3H^5)^2S$ comme le prétend Wertheim.

Cette essence est d'un emploi très limité ; elle a été recommandée en médecine pour l'usage interne comme tonique et stimulant de l'estomac, et comme vermifuge ; pour l'usage externe comme révulsif. Elle sert principalement à aromatiser les préparations culinaires, mais cet usage n'est pratiqué qu'en Allemagne.

Essence d'oignon. — On l'obtient par la distillation du bulbe et des tiges fraîches de l'oignon (*Allium cepa*). Cette plante fournit en moyenne 0,005 % d'une essence âcre d'une odeur désagréable et de couleur brun foncé.

L'essence d'oignon a été étudiée par Semmler (1). D'après ce savant, elle ne contient pas d'oxygène ; elle a un poids spécifique de 1,041 à 9° et un pouvoir rotatoire de — 5°. Comme elle se décompose quand on la distille à la pression atmosphérique, on l'a fractionnée sous une pression de 16 millimètres. La portion principale de l'essence était une huile ayant la formule $C^6H^{12}S^2$, un poids spécifique de

(1) *Archiv. de Pharm.*, CCXXX, p. 493.

1,0234 à 12° et bouillant à 75-83° sous une pression de 10 millimètres. Les portions bouillant à des températures plus élevées fournirent une substance qui paraissait identique à l'un des éléments constitutifs de l'essence d'asa fœtida. On n'y trouva pas de sulfure d'allyle. Cette essence, qui est assez désagréable à préparer, a les mêmes applications que l'essence d'ail.

L'essence que l'on tire de l'*Allium ursinum* quand cette plante est encore à l'état frais, a un poids spécifique de 1,013 et contient différents sulfures de vinyle.

Famille des iridées

ESSENCE D'IRIS

Trois espèces d'iris sont employées dans la préparation de cette essence. Ce sont : 1° l'*Iris germanica*, qui est très répandu dans les régions voisines de Florence et qu'on trouve aussi dans l'Europe centrale, l'Inde septentrionale et le Maroc ; 2° l'*Iris pallida* qui végète en Istrie, à Florence et à Lucques; 3° l'*Iris florentina* que l'on rencontre dans le voisinage de Florence et de Lucques, sur les côtes de la Macédoine et celles de la mer Noire. Les meilleures racines proviennent de la Toscane et sont connues sous le nom collectif de racines d'iris de Florence ; mais il faut remarquer que le mot racines de Florence n'est pas synonyme de racines d'*Iris florentina* ; le nom collectif embrasse en réalité les trois espèces d'iris, qui atteignent leur plus haut degré de perfection dans cette province. Après les racines de Toscane, les plus estimées sont celles de Vérone. Les racines ou, plus exactement les rhizomes, qui viennent du Maroc et des Indes Orientales sont de qualité inférieure et nous parviennent le plus souvent en mauvais état. Autrefois, on laissait croître cette plante à l'état sauvage et on se contentait de récolter ses racines ; mais actuellement on la cultive sur une grande

échelle. Il n'est pas sans intérêt de donner quelques détails sur cette culture ; nous les empruntons à un rapport publié dans le bulletin de Schimmel et Cie (octobre 1897).

« Le centre de la culture se trouve dans les communes de Greve, Dicomano, Pelago, Regello, Bagno a Ripoli, Pontassieve, Galluzo, S. Casciano in Val di Pesa, Montespertoli ; la meilleure qualité provient de S. Polo et Castellina, localités dépendant de la commune de Greve.

« La province de Florence n'est pas la seule qui produise cette racine, les provinces avoisinantes la cultivent également, telles que Arezzo, Castelfranco di Sopra et Lore Ciuffenna, qui font partie de la province d'Arezzo ; Grosseto, de la province du même nom ; Faënza, dans la province de Ravenne, Terni dans la province de Pérouse.

« Cette année (1897), la récolte totale des districts de la Toscane, que nous venons de citer, est évaluée à 1 250 000 kilogrammes contre environ 1 000 000 kilogrammes en 1896, et 800 000 kilogrammes en 1895. La racine d'iris de Vérone est notablement inférieure à celle de Florence ; pour cette raison elle n'est pas employée à la préparation de l'essence. Le centre de la production est situé dans les communes de Tregnago, Gazzano, Illasi et Monteforte de la province de Vérone. Récemment on a également cultivé la soi-disant « qualité de Vérone » dans la province de Vicence.

« On estime à environ 150 000 à 200 000 kilogrammes, la production totale de cette dernière racine, dans les années normales.

« Le bruit qui s'est répandu, dans ces dernières années, qu'on avait entrepris de grandes cultures de racine d'iris dans les environs de Reggio en Calabre, ne s'est pas confirmé. Nous avons appris de source authentique qu'aucune plantation de racine n'avait été faite dans un but commercial, en Calabre. La plante (*Iris florentina* L.) croît, il est vrai, à l'état sauvage dans les environs de Reggio et Gerace, mais elle n'a pas été exploitée jusqu'à présent.

« L'iris est cultivé en Italie depuis plus de deux cents ans. Bien que dans le commerce cet article soit considéré, à juste titre, comme une spécialité italienne, et qu'il constitue une matière de premier ordre pour la parfumerie, sa culture, sa production, les transactions auxquelles il donne lieu, n'ont fait jusqu'à présent l'objet d'aucun travail ou statistique.

« La culture se fait sur des collines, sur le flanc des coteaux, — jamais dans les vallées, — et principalement dans les clairières des forêts bien exposées au soleil, ou en lisière entre les vignobles. Il est rare qu'on l'exploite en rase campagne. Une terre sèche et pierreuse lui est le plus favorable. La plante, une fois enterrée, est abandonnée à elle-même pendant deux ou trois années, sans autre soin. Mais au bout de ce temps, la récolte de la racine, son nettoyage, et sa préparation pour la vente demandent des soins pénibles. Cette récolte se fait généralement après trois ans ; toutefois, quand le prix en est élevé, on coupe souvent la racine au bout de deux ans. Quand, au contraire, la marchandise est à bon marché, il est préférable d'attendre une année de plus, la racine est alors plus savoureuse, plus grasse, et présente un meilleur aspect que celle de deux ans. Mais il faut ajouter que 100 kilogrammes de racines vertes de deux ans fournissent au producteur 40 kilogrammes de racines sèches ; tandis que la coupe de trois ans ne donne qu'un rendement de 30 à 35 °/₀ de racines sèches. Comme nous avons pu nous en convaincre par des exemplaires de plantes qui nous ont été envoyées, l'âge de la racine se reconnaît facilement à sa segmentation en deux ou trois parties. Le dernier prolongement reste par moitié à la plante, car celle-ci est destinée à être mise en terre, soit immédiatement après la récolte, soit quinze jours après. Les plantations se font alors dans une terre reposée. Il convient en effet que les champs consacrés à la culture de l'iris reposent un an, ou bien servent à d'autres cultures ».

Le rhizome frais n'a que très peu d'odeur ; il doit être soigneusement séché avant d'être expédié. Cette dessiccation du rhizome semble y produire certaines modifications qui ont pour effet de développer le parfum délicat de la violette.

Autrefois ce parfum était vendu sous forme d'extrait alcoolique. Mais l'alcool dissout également des substances non odorantes du rhizome, de sorte que l'odeur de cet extrait n'est pas aussi délicate que celle de l'essence distillée avec soin. Le rendement en essence est de 0,1 à 0,2 °/₀.

L'huile essentielle extraite de la partie aérienne de la plante a la consistance du beurre et contient un corps gras mou, volatil, qui est entraîné mécaniquement par la vapeur d'eau. Fluckiger, qui a étudié cette substance, a montré qu'elle se composait principalement d'acide myristique mélangé seulement de traces de l'essence volatile que fournissent les rhizomes.

Les connaissances que nous possédons actuellement sur l'essence d'iris sont dues principalement à Tiemann et Kruger. Ces chimistes ont préparé l'essence d'iris en épuisant les rhizomes par l'éther et distillant par la vapeur le résidu laissé par l'évaporation du dissolvant. La portion non volatile contient peu d'acide myristique, tandis que l'essence volatile renferme une proportion importante de cet acide et de son éther méthylique, de l'acide oléique, un éther de l'acide oléique, de l'aldéhyde oléique, et un corps auquel est due l'odeur caractéristique de l'essence d'iris, et que les chimistes ont appelé *irone*. Ils ont isolé ce corps à l'état de pureté en le transformant en sa phénylhydrazone et en décomposant celle-ci par l'acide sulfurique dilué.

L'irone $C^{13}H^{20}O$ est une huile presque insoluble dans l'alcool, bouillant à 144° sous la pression de 16 millimètres, et ayant un poids spécifique de 0,939 à 20°. Elle est dextrogyre. A l'état pur, elle possède une odeur âcre qui ne ressemble un peu à celle de la violette que lorsqu'elle est

diluée. Tiemann et Kruger essayèrent ensuite de faire la synthèse de l'irone, pensant qu'elle constituait le principe odorant de la violette (dont le rendement en essence est trop faible pour qu'on puisse en faire une étude sérieuse). Ils ne réussirent pas à reproduire l'irone, mais ils obtinrent un corps isomère, la pseudo-ionone, en condensant le citral avec l'acétone ; en chauffant ensuite la pseudo-ionone avec de l'acide sulfurique dilué, ils la convertirent en un autre isomère qu'ils appelèrent *ionone*. Ce corps constitue la violette artificielle bien connue, dont les applications en parfumerie sont aujourd'hui très nombreuses. Nous donnerons de plus amples détails sur ce sujet dans un chapitre spécial.

L'essence d'iris a une grande importance, au point de vue commercial ; son odeur délicate, qui est unique en son genre, la fera toujours préférer à l'ionone dont le parfum est plus violent, mais moins fin. L'essence d'iris, d'ailleurs, se marie très bien avec le parfum artificiel, de sorte que par un mélange judicieux des deux parfums on obtient un composé parfait, très stable.

L'essence d'iris a une coloration jaune foncé, elle se concrète vers 25° et fond à 30-40° ; elle est soluble dans 5-6 parties d'alcool. Depuis quelques années, on trouve sur le marché une essence liquide dont les éléments solides et inodores ont été éliminés ; mais son prix est très élevé et ne paraît pas justifié par la supériorité de son parfum.

Famille des Zingiberacées

ESSENCE DE GINGEMBRE

Cette essence est extraite par distillation de rhizome du *Zingiber officinale*, plante originaire de l'Asie tropicale et cultivée aux Indes, aux Antilles, en Afrique et dans certaines parties de l'Australie. On la trouve peut-être aussi en Chine, quoique la plus grande partie du gingembre de

Chine semble être tiré de l'*Alpinia galanga* dont il sera question plus loin.

Les rhizomes sont parfois importés à l'état frais et connus sous le nom de « gingembre vert », mais le gingembre ordinaire du commerce est formé par les rhizomes secs, qui ont été récoltés à la maturité de la plante, lavés, séchés et grattés (gingembre pelé ou blanc) ou simplement lavés et séchés. Le gingembre est parfois blanchi ou passé à la chaux avant d'être mis en vente. Les produits qu'on trouve dans le commerce ont une valeur bien différente suivant leur origine, dont dépendent également dans une certaine mesure l'arome et la valeur de l'essence. C'est le gingembre de la Jamaïque qui est le plus apprécié.

Les rhizomes contiennent des quantités variables d'essence ; le gingembre africain fournit 2 à 3 °/₀ d'essence, tandis que celui de la Jamaïque n'en rend que 1,075 °/₀.

L'essence est un liquide jaune pâle ou jaune foncé, d'une odeur aromatique agréable et d'une saveur brûlante caractéristique. Son poids spécifique est compris entre 0,872 et 0,885, et son pouvoir rotatoire entre — 25° et — 45°. On ne connaît que peu de chose sur les propriétés chimiques de cette essence. En 1881, Thresh a publié un travail sur ce sujet ; le seul renseignement important qu'on y trouve est que le principal élément de l'essence est un sesquiterpène ou un mélange de sesquiterpènes. Schimmel et Cie ont étudié les terpènes de cette essence, parmi lesquels ils ont identifié le phellandrène et le camphène, le premier au moyen de son nitrite qui est cristallisé, et le second en le transformant en isobornéol.

D'après Thresh, l'essence distillée en Angleterre donne les produits suivants au fractionnement :

Au-dessous de	150°	5 °/₀
»	150-200	10 »
»	200-240	8 »
»	240-265	60 »
»	265-300	7 »
Résidu		10 »

Ces résultats toutefois n'ont pas de signification bien précise, car l'essence se décompose un peu au cours de la distillation sous la pression ordinaire.

L'essence de gingembre sert principalement à aromatiser les liqueurs et autres boissons ; mais on préfère le plus souvent les extraits du rhizome dont la saveur est plus forte. L'essence vaut environ 26 à 33 francs.

ESSENCE DE GALANGA

Cette essence est obtenue par distillation du rhizome de l'*Alpinia galanga*, plante cultivée en Chine et au Siam, et d'où l'on tire la majeure partie du « gingembre » de ces pays. Après avoir broyé les racines, on les humecte d'eau et on les abandonne à elles-mêmes pendant quelque temps, puis on les distille à la vapeur d'eau. Le rendement est de 0,15 à 1,5 °/₀. L'essence est jaune verdâtre ; elle a une forte odeur de camphre et une saveur brûlante. Sa densité varie de 0,915 à 0,925, et son pouvoir rotatoire de — 1° à — 4°. Le seul de ses éléments constitutifs qui ait été identifié d'une façon certaine est le cinéol (eucalyptol), dont elle contient une grande proportion. D'après Dragendorff, cette essence n'est pas entièrement soluble dans son volume d'alcool à 85-90 °/₀. Elle est falsifiée surtout avec les essences de piment et de girofle, qui sont beaucoup plus solubles dans l'alcool. Les échantillons de cette essence qui se dissolvent en toutes proportions dans l'alcool à 80 °/₀ sont donc probablement adultérés. Les essences de citron et de térébenthine sont également employées à la sophistication de cette essence. Leur présence sera décelée par l'abaissement du poids spécifique et la modification du pouvoir rotatoire. Cette essence vaut à peu près quatre fois autant que l'essence de gingembre de qualité moyenne.

ESSENCE DE CARDAMOME

Elle est extraite des graines de ce nom.

Il y a différentes essences de cardamome qui correspondent à différentes variétés de cette plante, et quoiqu'elles soient analogues au point de vue de leurs propriétés générales, ces essences diffèrent jusqu'à un certain point dans leurs propriétés chimiques. Les graines de cardamomes du commerce viennent pour la plus grande partie de l'Inde et de l'île de Ceylan ; on les expédie encore revêtues de leur péricarpe. La Pharmacopée anglaise en admet trois variétés principales, dont les principaux caractères sont les suivants [1] :

Cardamome de Maïssour. — Les graines de cette variété sont ovoïdes ou allongées. Les premières ont une longueur qui varie de 6 à 20 millimètres (il y a une graine sur dix qui atteint la longueur maxima), et une couleur crème qui résulte du blanchiment par différents agents. On juge de leur qualité par leur poids. Elles sont parfois ridées, ce qui a lieu lorsqu'elles sont récoltées avant la maturité, de sorte que les capsules reste adhérentes à la graine. Ce cas est moins fréquent pour le cardamome allongé, dont les graines sont plus minces, plus rugueuses et de couleur plus foncée.

Cardamome de Malabar. — Les graines sont de couleur bleu pâle ou rose, plus petites que celles du Maïssour, mais l'amande est en proportion plus grande par rapport au péricarpe ; elles ont une forme arrondie, se terminent en pointe ; elles sont striées longitudinalement et ont rarement plus de 12 millimètres de long. Leur parfum est très intense.

Cardamome de Mangalore. — Les graines sont presque sphériques et ressemblent assez à celles de Malabar.

Ces trois variétés sont lavées ou blanchies avant d'être exportées.

Graines décortiquées. — Les cardamomes arrivent sou-

(1) *Chemist and Druggist Diary*, 1899, p. 500.

vent sur le marché dépouillées de leur capsule. La Pharmacopée anglaise exclut les graines qui sont en cet état, parce qu'elles passent pour perdre leur arome avec le temps. Mais si, à l'exemple des grands fabricants, on les met en œuvre immédiatement, on remarque que les graines brunes de bonne qualité fournissent autant d'essence que celles que l'on décortique soi-même. Les graines de couleur grise sont de qualité inférieure.

Quoi qu'il en soit, il est à peu près certain que c'est l'*Elettaria cardamomum* qui fournit la plupart des cardamomes du commerce, tandis que celui désigné sous le nom de cardamome sauvage de Ceylan provient d'une variété appelée *variété* β. La majeure partie des cardamomes du commerce viennent de Ceylan ; on peut leur donner les appellations de *malabar de Ceylan* ou de *maïssour de Ceylan*, suivant qu'ils répondent à l'une ou l'autre des descriptions ci-dessus. Les « cardamomes sauvages » de Ceylan sont employés pour la plus grande partie à la fabrication d'un certain gâteau qui se fait dans le sud de l'Allemagne, et ne constituent pas un article courant de commerce.

Il règne quelque confusion au sujet des caractères botaniques de certaines de ces graines, et plus encore au sujet des huiles essentielles qu'elles fournissent. C'est ordinairement aux graines de Ceylan qu'on s'adresse pour la production de l'essence de cardamome ; elles en fournissent de 3 à 6 %. D'après Weber, l'essence de cardamome contient du terpinène, un autre terpène (soit du limonène, soit du dipentène), et du terpinéol. Suivant Schimmel et Cie, les cardamomes du Malabar (*Elettaria cardamomum*) donnent un rendement de 4 à 8 %. Ils ont trouvé pour l'essence provenant de ces graines un poids spécifique de 0,943 et un pouvoir rotatoire de + 34° 52′. Elle se dissolvait dans 4 parties d'alcool à 70 %. Il leur a fallu 13,2 % de potasse pour la saponifier, ce qui indique une très grande propor-

tion d'éthers. Ces éthers étaient pour la plus grande partie des éthers acétiques. Ils n'y ont pas trouvé de terpinène, mais ils y ont décelé des quantités considérables de cinéol et du terpinéol dextrogyre. Il y a encore beaucoup à faire pour élucider les propriétés chimiques de ces essences. Des essences extraites de cardamomes de Malabar et de cardamomes de Maïssour, tous deux de Ceylan, et bien authentiques, ont été étudiées par J. Parry, qui affirme qu'il n'y a pas de différence appréciable entre ces deux variétés, bien que d'après Schimmel et Cie l'essence de cardamome de Ceylan a un poids spécifique de 0,895 à 0,910 et un pouvoir rotatoire de + 12° à + 13°. Peut-être veulent-ils parler de l'essence de cardamome sauvage.

Les graines de Malabar Ceylan ont donné à Parry 1,3 °/₀ d'essence, et celle de Maïssour Ceylan 2,6 °/₀. Les deux essences se présentaient sous l'aspect de liquides jaune vif, et possédaient sensiblement le même parfum. Leurs poids spécifiques et leurs pouvoirs rotatoires avaient les valeurs suivantes :

	Poids spécifique à 15°,5	Déviation à 16° (tube de 100 millim.)
Essence de cardamome Malabar . . .	0,9418	+ 40°,41′
» Maïssour. . .	0,9418	+ 46°,39′

Ces chiffres concordent assez bien avec ceux que Schimmel et Cie ont donnés pour l'essence de cardamome de Malabar, mais ne ressemblent en aucun façon à ceux qu'ils indiquent pour l'essence de cardamome de Ceylan, et qui semblent bien extraordinaires.

En mélangeant ces essences à 40 ou 45 volumes d'alcool à 60 °/₀, l'auteur a obtenu une solution qui n'offrent qu'un léger trouble.

Il n'y a guère de différence entre les deux essences. Distillées à la pression ordinaire, toutes deux, étant très riches en éthers, se décomposent partiellement, et il passe une proportion considérable d'acides libres. D'après Weber

(*Annalen*, 238,89), on trouve de l'acide formique et de l'acide acétique dans le produit de la distillation.

L'acide acétique est certainement celui qui forme la majeure partie des éthers, mais l'auteur ne peut pas confirmer le fait de la présence de l'acide formique. S'il s'y trouve, ce n'est qu'à l'état de traces très faibles. A la distillation sous pression réduite, les premières fractions (le point d'ébullition s'élève graduellement jusqu'à ce qu'il ait passé 80 °/₀ du produit) contiennent du cinéol, mais seulement dans la proportion de 5 à 10 °/₀ de la quantité totale d'essence. Ce chiffre est le résultat d'un dosage approximatif fait au moyen de l'acide phosphorique. Les premières fractions contiennent aussi un ou plusieurs terpènes, parmi lesquels du limonène. Weber assure que cette essence renferme également du terpinène, mais l'auteur n'a pas pu identifier cet hydrocarbure, et Schimmel et Cie n'ont pas réussi non plus à le trouver dans l'essence de cardamome de Malabar, quoiqu'il forme facilement un nitrite bien défini.

L'une et l'autre de ces essences contiennent un peu de terpinéol, qu'on identifie aisément par sa phényluréthane. Ce corps passe avec la portion qui distille à 160-170° sous la pression de 18 millimètres.

En outre des variétés d'essences de cardamome que nous venons de décrire, on en mentionne quelques autres. L'essence de *cardamome korarima* est fournie par l'*Ammomum korarima.* Le rendement est d'environ 2 °/₀, mais l'essence n'a pas encore été étudiée.

Essence de cardamome du Cameroon. — Les graines d'où l'on extrait cette essence proviennent de l'*Ammomum Danielli Hook,* et sont identiques au cardamome de Madagascar. Elles rendent 2,33 °/₀ d'une essence ayant un poids spécifique de 0,907 et un pouvoir rotatoire de — 20°,34. Cette essence est soluble dans 7 à 8 parties d'alcool à 80 °/₀. Elle contient du cinéol et possède une odeur particulière

qui empêche de l'employer comme succédané de l'essence ordinaire.

Schimmel et C[ie] ont reçu de l'Institut de Biologie agricole d'Amani (Afrique orientale allemande) une essence obtenue par la distillation des fruits concassés (graines et enveloppes) de l'*Ammomum mala*, très répandu dans les forêts de l'Afrique orientale allemande. Cette essence distillait entre 51 et 100° sous une pression de 7 millimètres ; elle a les propriétés suivantes: densité 0,9016 à 15° ; pouvoir rotatoire de α_D — 10°, 54 ; indice d'acidité 3,5 ; indice d'éther 1,7 ; indice d'éther après acétylation 67,05. Elle est soluble dans 1 à 1,5 volumes et plus d'alcool à 80°. Elle contient du cinéol et du terpinéol.

Essence de cardamome du Siam. — Obtenue par la distillation de graines de l'*Ammomum cardamum* qui apparaissent de temps en temps sur le marché de Londres sous le nom de graines de camphre (camphor seeds), à cause de leur odeur camphrée. Schimmel et C[ie] en ont obtenu un rendement de 2,4 %. L'essence, à moitié solide à la température ordinaire, possédait une odeur de camphre et de bornéol. A 42°, température nécessaire pour amener l'essence à l'état liquide, elle avait une densité de 0,905 et un pouvoir rotatoire de + 38°,4. L'indice de saponification = 188 et après acétylation 77,2, correspondant à 22,5 % de bornéol dans l'essence primitive. 800 grammes d'essence fournissent par centrifugation 100 grammes de composés solides, qui se composent de bornéol dextrogyre et de camphre dextrogyre par parties sensiblement égales.

L'*essence de graines de Paradis* est extraite des graines de l'*Ammomum Meleguta* qui en rendent 0,75 %. Son odeur est agréable, sans être aussi fine que celle de la véritable essence de cardamome. Sa densité est de 0,894 et son pouvoir rotatoire d'environ — 4°. Elle est soluble dans 10 volumes d'alcool à 90 %.

L'*essence de cardamome du Bengale* est tirée des graines

de l'*Ammomum aromaticum*. La distillation de ces graines a fourni à Schimmel 1,12 % d'une essence jaune clair ayant un poids spécifique de 0,920 et un pouvoir rotatoire de 12,41. Elle possédait une forte odeur de cinéol et était soluble dans son volume d'alcool à 80 %. La majeure partie distillait au-dessous de 220°. Quoique cette essence ressemble un peu à celle de cardamome de Ceylan, elle est dépourvue de l'odeur caractéristique de celle-ci, et ne saurait, par conséquent, lui être substituée.

ESSENCE DE CURCUMA

L'*essence de curcuma* provient de la distillation des racines du *Curcuma longa*, originaire des Indes et cultivée également en Chine et dans le Sud de l'Asie, etc. Le rendement est de 5 %. Cette essence se présente sous forme d'une huile jaune, épaisse, d'une densité de 0,940. D'après Jackson et Menke (1), quand on la soumet à la distillation fractionnée sous une pression de 60 millimètres, elle donne trois fractions dont la première bout au-dessous de 193°, la seconde de 193 à 198°, tandis que la troisième forme un résidu très solide. La fraction la plus importante est celle qui bout à 193-198° ; elle se compose presque exclusivement de curcumol, huile jaune pâle, qui possède une odeur aromatique, un poids spécifique de 0,9016 et un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = + 33°,52$. A la pression ordinaire, cette huile bout à 285-290° ; elle paraît être un alcool de la formule $C^{19}H^{28}O$. D'après Suida, le principal élément de l'essence de curcuma serait un corps isomère de la carvone $C^{10}H^{14}O$; mais c'est là une erreur. On y a trouvé aussi un terpène, le phellandrène. Elle a une odeur caractéristique de Kari, mais son importance commerciale est nulle.

ESSENCE DE ZÉDOAIRE

L'*essence de zédoaire* obtenue par la distillation des ra-

(1) *Amer. Chem. Journ.*, IV, p. 368.

cines de *curcuma zedoaria* (la zédoaire du commerce) qui en contiennent 1 à 2 %. L'essence a une densité de 0,990 à 1,010. On ne sait pour ainsi dire rien de ses propriétés chimiques, sinon qu'elle contient du cinéol. C'est une huile jaune épaisse, d'une odeur camphrée, due certainement à la présence du cinéol.

L'*essence de Kœmpferia* est le produit de la distillation des racines de *Kœmpferia rotunda*, plante dont on a longtemps cru qu'elle fournissait les racines de zédoaire du commerce. On a reconnu que c'était là une erreur. Son rendement en essence est d'environ 0,2 %. Cette essence a une densité de 0,945 à 0,950, et un pouvoir rotatoire d'environ + 12°. Elle contient du cinéol.

L'*essence d'Hedychium* résulte de la distillation des fleurs de l'*Hedychium coronarium*. D'après Schimmel, elle a une densité de 0,869 et un pouvoir rotatoire de — 0°,28. Le genre Hedychium contient un grand nombre d'espèces qui sont, pour la plupart, originaires de l'Inde et dont les fleurs possèdent un parfum très prononcé. Sawyer décrit leurs caractères botaniques dans son *Odorographia* (2e série, p. 72).

B. — DICOTYLÉDONES, 1. — MONOCHLAMYDÉES

—

Famille des pipéracées

ESSENCE DE CUBÈBE

Cette essence, provient de la distillation du fruit du *Piper cubeba* (*Cubeba officinalis*, Miq.).

Les cubèbes du commerce sont les fruits de cette plante séchés avant leur maturité ; leur aspect ressemble à celui du poivre noir ordinaire, avec cette différence que la couleur en est un peu plus claire ; ils viennent principalement de Java.

Les baies sont broyées grossièrement et distillées à la vapeur ; elles fournissent 10 à 18 % d'huile volatile. Celle-ci

est de couleur verdâtre ou bleu verdâtre et possède une odeur caractéristique, légèrement aromatique. On a dit que sa couleur était due à la présence de cuivre ; mais c'est là une erreur, car les portions qui distillent en dernier lieu contiennent une quantité plus ou moins grande d'une huile bleue qui donne sa teinte au liquide. Sa densité varie entre 0,910 et 0,930, et son pouvoir rotatoire entre — 30° et — 40° ; il est ordinairement d'environ — 32°. Les propriétés chimiques de cette essence demandent encore à être étudiées, car il est clair qu'elle contient plusieurs éléments qui ont jusqu'à présent échappé à l'analyse. On y a décelé un terpène, le dipentène, et un sesquiterpène, le cadinène ; il s'y trouve probablement encore un autre sesquiterpène. Elle renferme aussi, surtout quand elle provient de fruits vieux qui sont partiellement oxydés, une petite quantité de ce qu'on appelle le camphre de cubèbe. Ce corps, $C^{15}H^{25}OH$, qui est cristallin, semble être un alcool sesquiterpénique produit par l'oxydation des sesquiterpènes que contient l'essence (ou de l'un d'entre eux). Dissous dans un mélange d'éther et d'alcool, il cristallise en rhombes, fondant à 65° ; ce produit distille sans décomposition à 245°. La nature de l'huile bleue qui se trouve dans les dernières fractions est inconnue. La distillation fractionnée fournit des éléments utiles pour la connaissance de cette essence ; les quantités obtenues aux différentes températures ne sont pas constantes, il est vrai, mais les nombres suivants caractérisent une essence de composition moyenne, distillée dans un flacon de Wurtz. L'essence commence à bouillir à environ 170-180°, et il passe :

Au-dessous de	250°	10 %
»	250-260	25 »
»	260-270	50 »
»	270-280	5 »

Quand une essence fournira des chiffres semblables à ceux-ci, on pourra être sûr de l'absence d'essence de téré-

benthine. L'essence de cubèbe est soluble dans 1 à 2,5 volumes d'alcool à 90 °/₀.

Peu d'essences ont autant varié de prix que celle-ci dans les quinze dernières années. Il y a dix ans, elle valait 88 à 110 francs le kilogramme ; maintenant on peut l'acheter absolument pure à beaucoup meilleur marché. Cette baisse de prix est due en partie à la surproduction, mais elle provient aussi de ce que cette essence est beaucoup moins employée en médecine qu'elle ne l'était autrefois. Ce qui fait sa valeur médicinale, c'est son action sur les voies urinaires ; mais pour cet usage, elle a été remplacée dans une large mesure par l'essence de santal et le baume de copahu. On en emploie aussi de petites quantités pour aromatiser certaines liqueurs.

ESSENCE DE MATICO

Cette essence est tirée par distillation des feuilles et des épis du *Piper augustifolium* Ruiz et Pav. (*Artanthe elongata*, Miq.), plante originaire de l'Amérique tropicale. Le rendement en essence est très variable ; il va de 0,5 à 3,5 °/₀. C'est un liquide d'une odeur pénétrante, d'une densité de 0,93 à 1,07, et d'un pouvoir rotatoire d'environ 75°. On ne sait que très peu de chose de ses propriétés chimiques. On y trouve, en petite quantité, du « camphre de matico », solide, cristallisé et inodore, d'un poids spécifique de 1,080, fondant à 94° et fortement lévogyre. Sa formule est $C^{12}H^{20}O$, et l'on a émis l'idée que c'est le dérivé éthylique du camphre ordinaire, mais cette théorie n'est appuyée d'aucune expérience. Schimmel et Cie ont trouvé de l'asarone $C^{12}H^{16}O^3$ dans un échantillon de cette essence, qui avait une densité élevée, 1,077, et qui était légèrement lévogyre.

Fromm et Van Emster (*Berichte*, 1902, p. 4347) ont retiré des parties lourdes de l'essence, comme constituant principal, un éther phénolique non saturé, l'éther de ma-

tico. Thoms a repris l'analyse de l'essence lourde et y a découvert, en plus de l'éther de matico, un hydrocarbure solidifiable à — 18° et un autre éther phénolique. L'éther de matico se compose, suivant Thoms, de deux apiols dont l'un, en proportion assez faible, est l'apiol de persil ; l'autre, qui est le principal constituant, est l'apiol d'aneth. Dans une note ultérieure, Fromm confirme les résultats de cette étude.

Dans une autre essence tirée d'un lot de feuilles de matico d'origine absolument authenthique, Thoms a retrouvé l'asarone, mais il n'a pu y caractériser les deux apiols qu'il avait isolés antérieurement. Schimmel et Cie supposent que l'essence avait dû être extraite autrefois de matériaux différents de ceux employés maintenant. Thoms attribue la différence de composition des essences aux influences de sol et de climat, ainsi qu'il l'avait déjà observé dans ses recherches sur les essences allemandes et françaises de persil. Cet auteur a également retrouvé dans l'essence le camphre de matico, fondant à 94°, et du cinéol.

Cette essence, qui est un peu employée en médecine, est souvent falsifiée avec de l'alcool et de l'essence de térébenthine, à cause de son prix élevé. Elle n'a pas grande importance au point de vue commercial.

ESSENCE DE BÉTEL

L'*essence de bétel* provient de la distillation des feuilles, soit fraîches, soit desséchées, du *Piper betle* (*Chavica betle*, Miq.). Le rendement est de 0,5 à 1 °/₀. Eykman a étudié cette essence il y a quelques années, et a avancé qu'elle contient un phénol, le chavicol (voir ci-dessus), plusieurs terpènes, un sesquiterpène, et peut-être du cymène et du cinéol. D'après lui, c'est une huile vert jaunâtre, d'une saveur brûlante, d'une odeur agréable particulière, et tournant à gauche le plan de polarisation de la lumière. Toutefois Bertram et Gildemeister, qui en ont distillé les feuilles sèches

en 1890, disent que l'essence qu'ils ont obtenue contenait de 70 à 75 % de bételphénol, que leurs expériences leur prouvèrent être un métoxychavicol. Ils constatèrent que le sesquiterpène de cette essence était du cadinène. Schimmel et Cie assurent que, quelle que fût l'origine des feuilles, les essences qu'elles leur ont données contenaient toujours ce bételphénol ; ils ont constaté que l'essence provenant de feuilles de Java contenait en outre plusieurs terpènes et du chavicol, l'essence de feuilles sèches de Siam, un sesquiterpène, tandis que celle de feuilles de Manille renfermait du bételphénol, mais pas de chavicol. Voici, d'après eux, les poids spécifiques de cette essence, suivant son origine : Essence de feuilles sèches de Bangkok, 1,034 ; de feuilles sèches de Java, 0,958 ; de feuilles fraîches de Manille, 1,044 ; pouvoir rotatoire + 2°,53′. Cette essence n'a pas d'importance au point de vue commercial.

ESSENCE DE POIVRE

L'essence de poivre est extraite par la distillation des baies du *Piper nigrum* avant qu'elles n'aient atteint leur maturité. Le rendement en essence est de 1 à 2,5 %. Cette essence est souvent d'une couleur verdâtre, ressemblant un peu à celle de l'essence de cubèbe, mais l'odeur en est beaucoup plus piquante. Sa coloration verte est due à un élément à point d'ébullition élevé, qui est peut-être identique à celui qui se trouve dans l'essence de cubèbe. D'après Eberhardt, son poids spécifique est de 0,8735, et son pouvoir rotatoire de — 3°,12′. On a constaté qu'elle est composée d'un terpène (probablement du phellandrène), et d'un ou plusieurs sesquiterpènes. D'après Schimmel, son poids spécifique est de 0,880 à 0,905, et son pouvoir rotatoire de — 5°.

On peut aussi tirer une essence du poivre long, *Piper longum*. Ce poivre fournit 1 % d'une essence épaisse,

pâle et verdâtre, d'un poids spécifique de 0,861, dont la plus grande partie passe entre 250° et 300°.

On extrait encore une essence de poivre des fruits de la plante japonaise appelé *Piper Lowong*. L'essence provenant de la distillation par la vapeur des fruits broyés a un poids spécifique d'environ 0,860, tandis que celle qui provient de la distillation de l'extrait éthéré a un poids spécifique élevé, soit 0,925. Elle semble renfermer un sesquiterpène, ainsi qu'un corps cristallisé fondant à 164°, qui est probablement un alcool sesquiterpénique.

Famille des Urticées

ESSENCE DE HOUBLON

L'essence de houblon est extraite par distillation des fleurs du houblon ordinaire, *Humulus Lupulus*, qui en donnent de 0,3 à 1 °/₀. Les glandes contenant l'essence sont situées au-dessous des chatons ; ces glandes peuvent être séparées des fleurs et sont connues dans le commerce sous le nom de farine de houblon. La qualité de l'essence dépend naturellement de l'état des fleurs, et quand le houblon a été soufré, l'essence a moins de valeur et contient des traces de soufre. L'essence pure a une couleur qui va du jaune pâle au vert pâle, mais on peut l'obtenir incolore en la rectifiant. Elle a une odeur pénétrante de houblon. D'après Schimmel, sa densité est comprise entre 0,855 et 0,880. Elle est généralement dextrogyre, mais son pouvoir rotatoire dépasse rarement + 1°. Plusieurs chimistes l'ont étudiée. En 1882, Payen et Chevalier constatèrent qu'elle contient au moins deux corps. En 1853, Wagner en isola un terpène bouillant à 175°, et un corps oxygéné qui, par oxydation, donnait de l'acide valérique. Personne [1] en a tiré un terpène dextrogyre d'un poids spécifique de 0,888. Le travail le plus récent et le plus

(1) *Journ. Pharm.*, XXVI, p. 241 et XXVII, p. 22.

digne de confiance qui ait été fait sur cette essence est celui de Chapman. Quatre échantillons d'origine certaine lui ont donné les nombres suivants :

	Densité à 15°	Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$
1	0,8802	+ 0°,41′
2	0,8662	+ 0 ,58
3	0,8771	+ 0 ,50′
4	0,8743	—

Tous ces échantillons étaient exempts de soufre et sans action sur la teinture de tournesol. Chapman n'y trouva ni cétones ni aldéhydes. Par des distillations fractionnées effectuées à la pression de 60 millimètres et longtemps prolongées, il sépara l'essence en quatre portions bouillant aux températures suivantes : 1° 89° à 90° ; 2° 145° à 150° ; 3° 163° à 168° ; 4° 168° à 173°. Ce sont la première et la quatrième dont les volumes étaient les plus considérables ; ceux de la seconde et de la troisième étaient très petits. La fraction n° 1 consistait en une huile incolore, sur laquelle le sodium était à peu près sans action. Distillée en présence de ce métal, elle bouillait à 86°-89° sous la même pression de 60 millimètres. A la pression ordinaire, elle passait presque entièrement à 166°-171°, mais, vers la fin, la température montait à 250°, ce qui provenait de la polymérisation de la matière primitive. Chapman lui trouva une densité de 0,799 à 20°, et un pouvoir rotatoire de — 0°56. Il est clair que ce corps n'est pas un terpène, et les expériences de Chapman l'amenèrent à le considérer comme un mélange de tétrahydrocymène, et de terpènes oléfiniques. La portion n° 2 avait une densité de 0,885, et était peut-être du géraniol. La portion n° 3 était un mélange des n°s 2 et 4. La fraction n° 4 était un sesquiterpène auquel Chapman donna le nom de humulène (voir ci-des-

sus). Pour plus de détails sur les propriétés chimiques de ce corps, qui constitue la plus grande partie de l'essence, voir les travaux originaux (*Chem. Soc. Proc.*, 1893, p. 177, et *Journ. Chem. Soc.*, 1895, p. 54 et 780). Cette essence, qui est très chère, est assez employée en Allemagne pour aromatiser la bière et pour renforcer le houblon avarié ou de qualité médiocre. L'essence de houblon est falsifiée parfois avec le baume de gurjum. Mais cette falsification est facile à déceler, parce que la présence du baume de gurjum a pour effet d'augmenter considérablement la densité et le pouvoir rotatoire de l'essence. Un échantillon ainsi adultéré, analysé par Schimmel et Cie (1), avait une densité de 0,9189 à 15° et un pouvoir rotatoire de — 40°40, alors que les essences pures ont une densité de 0,855 — 0,880 à 15° et sont presque inactives.

ESSENCE DE CHANVRE

Les fleurs du *Cannabis sativa* fournissent environ 0,10 °/₀ d'une essence volatile dont le poids spécifique est d'environ — 0,930. Elle a un pouvoir rotatoire d'environ — 10° à — 12°. Elle semble être composée entièrement, ou à peu près, de sesquiterpènes et de terpènes.

L'essence de chanvre des Indes s'obtient en soumettant à la distillation par la vapeur les tiges fleuries du *Cannabis indica*. L'essence ainsi produite est fluide et possède une odeur aromatique. Elle bout entre 248° et 268°. Son poids spécifique est d'environ 0,930, et elle paraît être composée principalement d'un sesquiterpène, auquel on a donné le nom de cannibène.

Famille des Myricacées

ESSENCE DE MYRTE

Les feuilles du *Myrica cerifera*, le myrte cirier, fournissent à peu près 0,02 à 0,05 °/₀ d'une huile essentielle

(1) SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1905.

dont la densité est de 0,885 et le pouvoir rotatoire de — 5° environ. Les feuilles du myrte des marais, *Myrica gale*, donnent aussi une essence d'odeur agréable ; le rendement est inférieur à 1 %. La densité de cette dernière essence est d'environ 0,870 ; elle contient une grande quantité de stéaroptène, et se solidifie à 11° environ. Les propriétés chimiques de ces essences n'ont presque pas été étudiées (Les deux myrtes ci-dessus ne doivent pas être confondus avec le vrai myrte, *Myrtus communis*, dont il sera question plus tard).

Essence de fougère musquée. — Les feuilles de *Comptonia asplenifolia*, une autre plante appartenant à cette famille, donnent à peu près 0,10 % d'une huile essentielle dont le poids spécifique est de 0,926.

Famille des Salicinées

ESSENCE DE PEUPLIER

Les jeunes bourgeons du peuplier noir, *Populus nigra*, fournissent de 0,3 à 0,6 % d'une essence jaune pâle dont l'odeur rappelle un peu celle de la camomille. D'après Schimmel, sa densité varie de 0,900 à 0,905. Picard a examiné un échantillon de cette essence qui avait une densité de 0,9002 ; elle était composé pour la plus grande partie d'un hydrocarbure $C^{20}H^{32}$, était dextrogyre et bouillait à 260°.

Famille des Chénopodées

ESSENCE DE CHENOPODIUM

Egalement connue sous le nom d'essence de semen-contra d'Amérique (qu'il ne faut pas confondre avec la véritable essence de semen-contra, produit de l'*Artemisia absinthium*, plante appartenant à la famille des composées). Elle s'obtient par la distillation soit du fruit seul du *Chenopodium ambrosioides*, variété *anthelminticum*, soit de la plante entière ; le fruit donne à peu près 1 % d'es-

sence, et la plante 0,3 °/₀. Le poids spécifique de l'essence tirée du fruit est de 0,900 à 0,975, et celui de l'essence tirée de la plante de 0,900 environ. Schimmel (Bulletin 1893) a trouvé pour des essences tirées du fruit et d'origine absolument certaine un poids spécifique d'environ 0,970 ; elles étaient solubles dans 10 volumes d'alcool à 70 °/₀. L'essence extraite du fruit a un pouvoir rotatoire de — 15° à — 18°. L'essence provenant de la plante entière a une odeur qui rappelle la triméthylamine, mais on n'a pas de données précises sur ses propriétés chimiques.

Famille des Laurinées

ESSENCE DE CANNELLE DE CHINE OU DE CASSIA

Cette essence est extraite par distillation des feuilles, des rameaux et d'autres parties du *Cinnamomum Cassia,* qui est probablement originaire de la Cochinchine, mais qui est cultivé principalement en Chine, surtout dans le district de Taiwu (23°34' Lat. N. et 110° 18' Long. E) situé dans la province de Kwangsi, et dans ceux de Lupko (23°6' Lat. N. et 112°24' Long, E) et de Loting (22°52' Lat. N. et 111°8' Long. E), situés dans la province de Kurangtoung.

Jusque dans ces derniers temps, il régnait de l'incertitude sur l'origine botanique de la plante qui fournit cette essence et sur la nature des procédés de fabrication employés ; on n'était même pas bien fixé sur la nature de l'essence elle-même, en présence des falsifications éhontées dont elle était l'objet de la part des Chinois. Les renseignements que nous allons donner, et qui ont été recueillis sur les lieux mêmes par des personnes dignes de foi, aideront à éclaircir ces questions. Dans un rapport sur un voyage d'exploration au Kwangsi, M. H. Schrœter écrit en 1887 :

« Les arbustes destinés à la production de la cannelle proprement dite sont partiellement dépouillés, pendant la saison d'été, de leurs rameaux et de leurs feuilles gorgés

de sève. Ces rameaux et ces feuilles sont mis en bottes et transportés dans la vallée, où on les fait bouillir dans de grandes marmites. Du jus aromatique ainsi obtenu on retire l'essence de cassia ou cannelle de Chine au moyen d'un appareil de distillation très primitif. Comme cette essence est soumise sur la route de Canton à un droit excessif qui vient s'ajouter à celui dont elle est frappée par la douane impériale, on préfère la transporter en bidons à travers les collines jusqu'à Packhoi, et de là à Hong-Kong vià Macao, au lieu de la diriger sur Canton par voie d'eau. »

Ces indications concordent parfaitement avec celles contenues dans un rapport présenté au gouvernement de Hong-Kong par Ch. Ford et reproduit par le *Journal of the Linnæan Society* en 1882, dans lequel on trouve de nombreux renseignements. Plus récemment (1895), MM. Siemssen et Cie, de Hong-Kong, pour le compte desquels M. Schrœter avait entrepris son voyage, ont envoyé leur représentant, M. Struckmeyer, dans les districts de Loting-Chou en compagnie du Dr Knappe, consul d'Allemagne. La relation de ce voyage est intéressante au point de vue du sujet qui nous occupe; nous la reproduisons dans ses grandes lignes.

« Le 15 décembre 1895, à 6 heures du matin, nous nous embarquâmes sur la rive droite du West-River, en face de Tock-Hing-Chou. Le lendemain nous arrivâmes à Loting-Chou qui est un centre de commerce pour tous les produits du cannelier de Chine et pour le bois de chauffage dont on expédie de grandes cargaisons sur Canton et sur Macao.

« Mais, les plantations de canneliers se trouvent encore plus avant dans les terres à une assez grande distance et nous fûmes obligés de remettre au lendemain la suite de notre excursion. Des personnes de Loting-Chou, auprès desquelles nous nous renseignâmes, nous proposèrent de nous accompagner le lendemain, et de nous faire visiter non seulement des plantations de canneliers, mais encore

une fabrique d'essence de cannelle située dans les environs. Dans l'après-midi, nous allâmes voir un marchand d'essence de cannelle. Il prétendit être le seul de la ville ; nous apprîmes dans la suite que cette assertion était fausse. Il fut d'abord plein de réticences ; mais, peu à peu, pressé de questions, il finit par nous donner quelques renseignements sur son industrie. Il possédait un entonnoir à séparation, un siphon, des tubes d'essai, etc., bref tous les ustensiles recommandés par la maison Schimmel, et prétendait qu'il examinait toutes les huiles qu'on lui offrait, parce qu'il avait été condamné à 900 dollars de dommages et intérêts pour avoir vendu, cinq ans auparavant, de l'essence de cannelle frelatée. Il divise l'essence commerciale en quatre ou cinq qualités, mais il n'en vend que les meilleures, celles qui d'après lui ne sont pas falsifiées. Il n'avait en magasin qu'une petite quantité d'essence de qualité supérieure et nous donna de petits spécimens de trois qualités d'essence sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

« Bien que tout eût été convenu avec nos guides chinois pour le voyage du lendemain, on nous suscita des difficultés de toutes sortes pour nous faire renoncer à visiter la distillerie dont on nous avait parlé la veille ; on prétexta que cette distillerie, située à 20 lis (environ 13 kilomètres), était la seule du district et qu'elle ne fonctionnait pas à cause de troubles qui s'étaient produits à la suite d'actes de brigandage, etc. Notre départ fut néanmoins fixé pour le lendemain matin 17 décembre, à 6 heures. Nos guides ne vinrent pas, invoquant les prétextes les plus futiles. A 8 heures nous partîmes sans eux ; ils nous rejoignirent à 10 heures, mais nous refusâmes leurs services.

« Nous réussîmes finalement à décider un des nombreux Chinois qui nous regardaient passer à nous conduire jusqu'à une distillerie. Nous avancions très lentement, et l'attitude de notre interprète nous faisait prévoir de nouvelles difficultés. Comme le jour précédent, nous eûmes à passer

par un pays accidenté, coupé de nombreuses vallées et de petits ravins. Après avoir franchi un certain nombre de collines couvertes de jeunes canneliers, nous atteignîmes une distillerie à dix heures, mais elle ne fonctionnait pas. On nous répéta que c'était la seule distillerie qu'il y eût dans ces parages.

« Nous allions repartir quand arriva à la distillerie un marchand d'écorces de cannelle. Nous lui fîmes quelques achats et, par de bonnes promesses, nous le décidâmes à nous conduire à une autre distillerie, en marche celle-là.

« Nous retournâmes sur nos pas et, à midi, nous arrivâmes à une distillerie en pleine marche. Elle était à quelque distance de la route, mais beaucoup plus près de notre point de départ que la distillerie à laquelle on nous avait menés tout d'abord. Nous fûmes très bien reçus par le patron et ses employés, qui nous donnèrent sans se faire prier tous les renseignements que nous leur demandâmes. Nous apprîmes qu'il y avait environ vingt distilleries dans le voisinage immédiat de Loting-Chou, et qu'à ce moment la plupart d'entre elles étaient en pleine marche. Plus tard, à notre retour à Canton, nous apprîmes qu'il y avait eu, en effet, quelques désordres dans les régions où l'on cultive le cannelier, mais il n'en restait pas moins établi qu'on nous avait raconté des histoires absurdes, probablement à l'instigation de quelques marchands de Loting-Chou.

« Cette distillerie, comme toutes les autres, est située dans un ravin où abondent les sources, de sorte qu'on a toute l'eau nécessaire pour alimenter les réfrigérants. La distillerie ressemble beaucoup, dans son ensemble et dans ses détails, à celle qui a été décrite, il y a quelque temps, dans un des bulletins de MM. Schimmel et Cie.

« Sur un four en briques à grand foyer est placée une bassine surmontée d'un grand cylindre en bois doublé de tôle, fermée à sa partie supérieure par un couvercle en tôle et rendue étanche par l'interposition de chiffons mouillés.

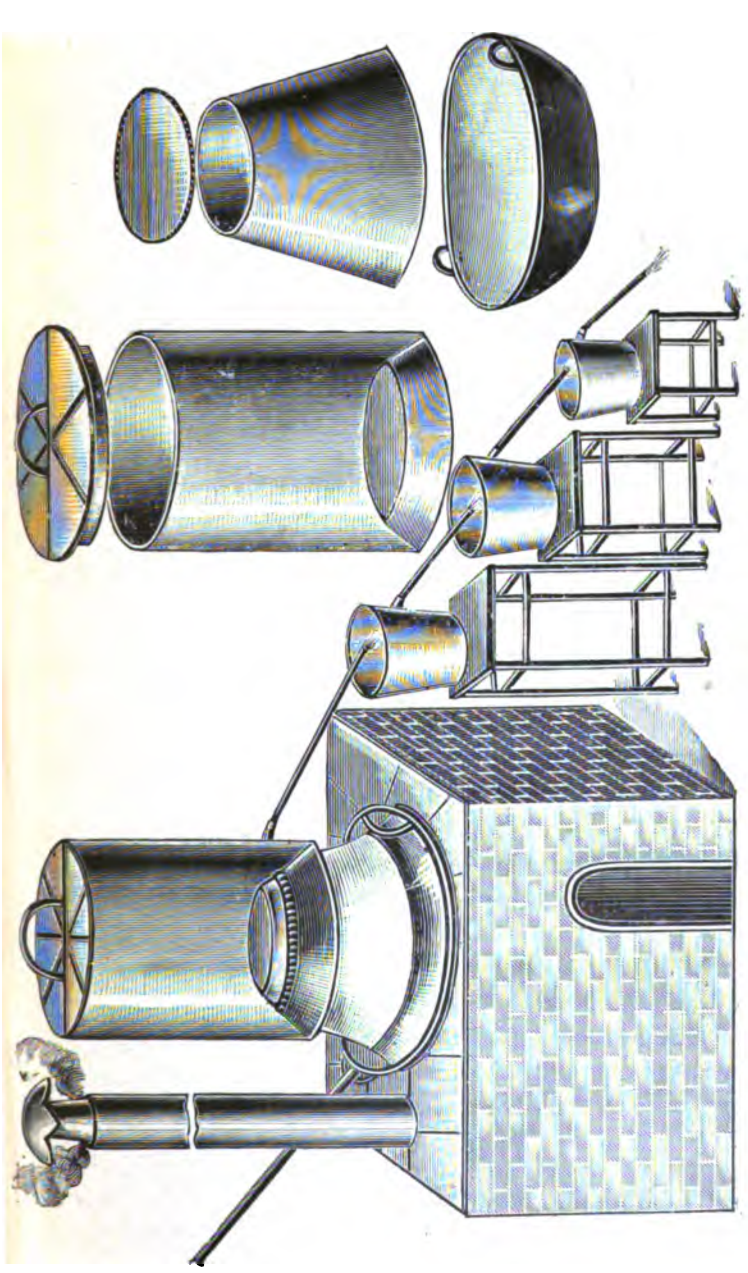


Fig. 39. — Appareil à distiller la cannelle.

Autour du couvercle, à sa partie inférieure, se trouve une gouttière extérieure destinée à recueillir et à faire écouler l'eau servant à la réfrigération, ainsi qu'une étroite gouttière intérieure où se réunit le liquide distillé qui contient l'huile essentielle. Le liquide passe de là dans des vases de fer-blanc et se réunit à la partie inférieure de l'appareil.

« Chaque charge de l'alambic est de 1 picul (1) de feuilles et de rameaux et de 250 cattys (= 2 1/2 piculs) d'eau environ. La distillation dure environ 2 heures 1/2. Les eaux de condensation sont employées dans les opérations suivantes.

« Le rendement d'une charge, quand elle est composée de feuilles seulement, est de 1 tael 1/2 à 2 taels ; quand elle est composée de 70 % de feuilles et de 30 % de rameaux, elle est de 2 taels 1/2 à 3 taels. L'essence extraite des feuilles seules est en général la meilleure.

« Avec un alambic de cette capacité, on obtient jusqu'à 50 cattys d'essence par mois, c'est-à-dire 3 à 5 piculs par an. Les fêtes du nouvel an chinois interrompent la distillation pendant un et même deux mois. La qualité de l'essence dépend de la matière première. Les arbres trop vieux ou trop jeunes fournissent des feuilles relativement pauvres en essence; les grandes feuilles valent mieux que les feuilles petites et jeunes ; c'est ce qui explique que les rameaux et les feuilles récoltés au printemps et en hiver donnent une essence moins bonne que celles que l'on récolte au milieu de l'été et en automne.

« Le distillateur qui nous a fourni ces renseignements prétend qu'il ne produit qu'une seule qualité d'essence, et qu'il emploie à sa fabrication 70 % de feuilles et 30 % de rameaux. Nous prélevâmes à l'appareil un échantillon que nous marquâmes A. Le vase de fer-blanc ne contenait qu'une petite quantité d'essence, recouverte d'eau, et

(1) 16 taels = 1 catty = 605 grammes ; 1 picul = 60 kg 500 grammes.

l'échantillon, prélevé d'une façon un peu primitive, contenait un peu d'eau. Par le repos, quelques gouttes d'eau montèrent à la surface de l'essence, qui était jaunâtre. Cette essence fut examinée plus tard à Hong-Kong par M. E. Niedhardt. Voici les résultats de son étude :

« Echantillon A (1895). Liquide trouble qui, par le repos, s'est séparé en deux couches ; la couche supérieure était formée d'eau et la couche inférieure, d'essence de cassia d'une couleur claire de vin du Rhin.

Aspect : très limpide ;
Parfum : celui de la véritable essence de cannelle de Chine avec une légère odeur de fumée ;
Goût : idem ;
Densité : 1,059 ;
Résidu de la distillation : 3,75 %; résineux, gluant ;
Aldéhyde cinnamique : 86 % ;
Solubilité dans l'alcool à 80 % : complète ;
Solubilité dans une solution de salicylate de sodium : complète ;
Réaction avec le sous-acétate de plomb : pas de trouble.

« Le résultat de cet examen montre qu'il faut une assez grande proportion de rameaux dans la matière première pour abaisser sensiblement la qualité de l'essence. Il peut se faire aussi que les rameaux trop vieux et trop épais exercent un effet fâcheux sur la qualité du produit distillé.

« L'eau chargée d'essence, telle qu'on la recueille au cours de la distillation, est laiteuse. Elle forme l'échantillon B. Nous séparons l'eau de l'essence et mélangeons celle-ci à l'échantillon A.

« L'échantillon C représente l'essence telle que le distillateur l'envoie sur le marché de Loting-Chou. Cet échantillon a été prélevé par nous-mêmes à un récipient de fer-blanc. « On nous fit payer ces échantillons au taux de 600 dollars par picul.

« Généralement les distillateurs achètent les feuilles et les rameaux, et font la distillation pour leur propre compte ;

parfois ils louent leurs alambics aux propriétaires de la matière à distiller, qui sont des planteurs pour la plupart, ou bien ils distillent pour le compte de ces derniers, moyennant une indemnité.

« A Loting-Chou nous nous procurâmes deux autres échantillons d'essence commerciale. On nous vendit l'échantillon D pour de l'essence de première qualité tirée de feuilles vieilles et valant 600 dollars le picul. Additionnée d'eau, elle se séparait en masses sphériques plus ou moins grandes ; quelques gouttes d'essence remontaient à la surface de l'eau. Cette essence était de couleur claire.

« On nous dit que l'échantillon E provenait de la distillation de jeunes feuilles ; prix 580 dollars le picul. Mise dans l'eau, elle montrait plus de cohésion que l'échantillon précédent ; la partie superficielle de la masse, sous une faible épaisseur, était transparente ; il y avait un plus grand nombre de gouttes d'essence à la surface de l'eau.

« On nous dit que l'échantillon F provenait d'un mélange de feuilles vieilles et jeunes, il avait été falsifié avec du kérosène : prix 550 dollars. Au contact de l'eau, cette essence formait une masse adhérente, opaque à la surface, montrant comme des rayures blanchâtres. Couleur assez foncée. Le marchand nous dit qu'il ne nous l'avait montrée que comme spécimen d'une essence falsifiée, qu'il n'en avait qu'une petite quantité et qu'il la gardait comme échantillon. En conséquence, il ne peut nous en vendre que fort peu.

« Nous ne trouvâmes pas de matières suspectes dans les distilleries ; le pin croît en abondance dans cette région, mais les distillateurs se sont vivement défendus auprès de nous d'ajouter des aiguilles de pin aux feuilles de cannelier ; d'ailleurs nous ne trouvâmes pas trace de ce mélange dans le contenu de l'alambic que nous examinâmes. Bien que quelques distillateurs se rendent peut-être coupables de pratiques malhonnêtes, il n'y a pas de raison de

supposer que le plus grand nombre d'entre eux falsifient leur produit en ajoutant des matières étrangères aux feuilles et aux rameaux de cannelier. D'autre part, nous pouvons conclure de l'existence d'essence falsifiée à Loting-Chou, que les falsifications ne doivent pas être imputées exclusivement aux Chinois de Macao et de Hong-Kong, si tant est qu'ils s'y livrent parfois. Le fait est qu'avant que l'essence soit vendue aux exportateurs, elle traverse de si vastes territoires, et passe par tant de mains qu'il est impossible de déterminer où et comment elle est falsifiée. A Loting-Chou on prétendait que la plupart des falsifications se font dans la province de Kwang-Li, où l'on trouve dix qualités d'essence de cannelle, ou même plus.

« On peut se demander si les méthodes actuelles d'analyse suffisent à déceler les sophistications les plus habiles et les plus subtiles, on peut aussi se demander si les Chinois possèdent réellement les connaissances et l'habileté nécessaires pour se livrer à des falsifications raffinées.

« L'échantillon A prouve suffisamment que l'on peut produire, et que l'on produit en effet, de l'essence excellente. Mais les détails ci-dessus montrent quelles difficultés l'étranger rencontre quand il veut aller au fond des choses.

« Ajoutons en passant que le résidu des feuilles et des rameaux sert, après dessiccation, comme combustible. Les cendres produites sont épuisées par l'eau chaude, et fournissent de la potasse brute, qu'on appelle Kamalni.

« Le Dr Knappe a envoyé les échantillons A, B, C, D, E et F, avec un rapport détaillé, au ministère des Affaires étrangères de Berlin. L'échantillon A est le seul que nous ayons examiné à Hong-Kong. »

On doit savoir gré à MM. Schimmel et Cie pour le dévouement qu'ils ont apporté à l'étude de l'essence de cannelle de Chine ; ils ne se sont pas contentés de combattre les falsifications pratiquées sur une grande échelle par les Orientaux, mais ils ont élucidé bien des points obscurs et

difficiles. Ils se sont procuré des échantillons de différentes parties de la plante et ont examiné les essences qu'elles ont fournies. On peut résumer comme suit les résultats de leurs recherches.

« *Pousses de cannelier de Chine.* — Tiges petites et minces, d'une épaisseur de 1 millimètre et d'une longueur de 5 millimètres environ, possèdent une odeur forte et franche de cannelle. Six cent quatorze kilogrammes distillés par nous ont fourni 10 kg. 120 grammes ou 1,64 °/₀ d'une essence parfaitement limpide et d'un goût sucré exquis, preuve d'un teneur élevée en aldéhyde.

« Nous nous assurâmes que son poids spécifique était de 1,0463 et qu'elle contenait 92 °/₀ d'aldéhyde.

« *Feuilles de cannelier de Chine.* — Les feuilles, desséchées, avaient un aspect coriace ; elles tenaient encore à de gros pistils, fixés à de petits rameaux. En mastiquant séparément les feuilles et les pétioles, on percevait un goût faible mais pur de cannelle ; les rameaux avaient, au contraire, un fort goût de cannelle.

« Afin d'obtenir des résultats exacts, nous fîmes séparer les feuilles des tiges. Cent kilogrammes donnèrent :

feuilles	85 kilogrammes.
rameaux	15 kilogrammes.

« A la distillation, les feuilles donnèrent une belle essence, d'un goût sucré, d'un poids spécifique de 1,056 à 15° C. On y trouva 93 °/₀ d'aldéhyde. Les rameaux donnèrent une proportion d'essence moindre que les feuilles, mais cette essence avait un goût sucré comme l'essence tirée des feuilles. Son poids spécifique était de 1,45 à 15° C. Sa teneur en aldéhyde s'élevait à 90 °/₀.

« Nous avons distillé les parties suivantes du cannelier de Chine et nous avons obtenu les résultats que nous donnons ci-dessous :

1° Ecorce de cannelier de Chine (le *Cassia lignea* du commerce).
Rendement en huile essentielle : 1,5 °/₀,

Aldéhyde contenue dans l'essence : 88,9 %. Poids spécifique 1,035;
2° Bourgeons de cannelier de Chine (*Flores cassiæ* du commerce).
Rendement en huile essentielle : 1,550 %.
Aldéhyde contenue dans l'essence : 80,4 %. Poids spécifique 1,026;
3° Pousses de cannelier de Chine.
Rendement en huile essentielle : 1,64 %.
Aldéhyde contenue dans l'essence : 92 %. Poids spécifique 1,046;
4° Feuilles, pétioles et jeunes rameaux de cannelier de Chine mélangés.
Rendement en huile essentielle : 0,77 %.
Aldéhyde contenue dans l'essence : 93 %. Poids spécifique 1,055.

« Il ne faut pas songer à employer les n°s 1 et 2 à la fabrication de l'essence de cannelle de Chine à cause des prix élevés auxquels ils reviendraient.

« Le n° 3 ne peut pas servir d'avantage à cause de son prix élevé et de son peu d'abondance.

« On peut donc affirmer sans crainte de se tromper que l'essence de cannelle du commerce s'obtient en Chine par la distillation des feuilles, des pétioles et des jeunes rameaux du cannelier, et probablement aussi de différents déchets qui n'ont pas d'autre emploi. »

L'essence de cannelle de Chine ordinaire, qui vient de Hong-Kong, etc., en caisses contenant chacune quatre bidons de 16 1/2 livres anglaises (7 kg. 500 environ), peut être regardée comme provenant principalement de la distillation des feuilles et des rameaux. Les falsifications grossières, beaucoup moins communes aujourd'hui qu'il y a quelques années, consistent à y ajouter de la colophane, du pétrole et des huiles grasses. On trouve dans le commerce des essences inférieures, dont l'adultération n'a pas, jusqu'à présent, été prouvée d'une façon certaine. Peut-être proviennent-elles d'une autre variété de cannelier, à moins qu'elles ne soient falsifiées au moyen de quelque essence que nous ne connaissons pas encore.

Composition et propriétés de l'essence de cannelle. — Le principal élément auquel est due l'odeur de l'essence de cannelle de Chine, ainsi que celle de l'essence de cannelle de Ceylan, est l'aldéhyde cinnamique. On y trouve de petites

quantités d'acide cinnamique, produit d'oxydation de l'aldéhyde ; la proportion en varie avec l'âge de l'essence. On y trouve également de très petites quantités d'un terpène, de l'acétate de cinnamyle et des éthers de l'acide cinnamique. Rochleder y découvrit aussi un stéaroptène (1850). D'après ce chimiste, la formule de ce stéaroptène est $C^{28}H^{29}O^{5}$. Mais une étude récente de Bertram et Kursten montre que c'est de l'aldéhyde orthométhylcoumarique, $C^{6}H^{4}$ (OCH^{3}) (CH=CH—COH). Pour qu'on puisse la considérer comme pure, l'essence de cannelle de Chine doit avoir une densité de 1,050 à 1,065. Son pouvoir rotatoire doit être presque nul, ne jamais dépasser 1° dans l'un ou l'autre sens. Elle doit se dissoudre complètement dans trois à quatre volumes d'alcool à 70 °/₀, propriété qu'on ne retrouve pas dans l'essence falsifiée avec de la colophane, du pétrole ou de l'essence de gurjum. La méthode sommaire qui suit permet de déterminer approximativement la proportion de matières ajoutées, si ces matières sont de la colophane, de l'huile lourde de pétrole ou une huile fixe. On pèse 50 grammes d'essence dans un petit flacon de Wurtz, qu'on relie à un condenseur, et l'on chauffe progressivement à feu nu. L'essence commence à bouillir à environ 210°, et la plus grande partie passe entre 240° et 260°. Quand le thermomètre est monté à 280° et qu'on voit s'élever des vapeurs blanches, on arrête la distillation.

On refroidit le flacon (dont on connaît le poids), et on en pèse le contenu ; le résidu ne doit pas dépasser 10 $^{0}/_{0}$ (il est rarement de plus de 8 $^{0}/_{0}$) et ne doit pas se solidifier. Lorsqu'il y a plus de 10 $^{0}/_{0}$ de résidu, c'est qu'il y a falsification ; si le résidu se solidifie, il contient de la colophane.

Dosage de l'aldéhyde cinnamique par le procedé au bisulfite. — Toutefois le procédé d'analyse le plus employé consiste à déterminer la proportion d'aldéhyde cinnamique, et c'est de cette proportion que dépend toujours la valeur commerciale de l'essence. Voici quel est le mode opéra-

toire : On met 10 centimètres cubes d'essence dans un flacon de Hirschsohn (ce flacon d'une capacité de 100 à 150 centimètres cubes est muni d'un col d'environ 125 millimètres de long et de 6 millimètres de diamètre et est gradué en dixièmes de centimètres cubes). On remplit ensuite le flacon aux trois quarts avec une solution de bisulfite de sodium, et l'on agite vigoureusement le mélange. Puis on laisse le flacon plusieurs heures au bain-marie en l'agitant de temps à autre, jusqu'à ce que le précipité formé par la combinaison de l'aldéhyde et du bisulfite soit complètement dissous, et qu'il ne reste à la surface qu'une huile limpide. On verse alors avec soin une quantité de la solution de bisulfite suffisante pour que l'essence soit chassée dans le col et, quand le mélange a atteint la température à laquelle on avait mesuré l'essence, on fait la lecture. On a ainsi la proportion d'éléments autres que l'aldéhyde ; par différence on obtient la teneur en aldéhyde cinnamique. Les essences pures ne donnent pas moins de 75 % d'aldéhyde ; les meilleures essences en fournissent 80 à 85 %, parfois même davantage. Cette méthode donne les volumes, mais la correction qu'on chercherait à faire en déterminant les densités des éléments serait illusoire, à cause des erreurs provenant de la lecture et de celles qui sont dues à la solubilité dans la solution aqueuse des corps autres que l'aldéhyde. Il faut avoir soin que la combinaison d'aldéhyde et de bisulfite soit dissoute jusqu'à la dernière parcelle, sans quoi la lecture du volume occupé par l'essence ne serait pas nette, ce qui pourrait donner lieu à une erreur sérieuse. Si le précipité ne se dissout pas après être resté 8 heures au bain-marie, et avoir été fréquemment agité, on peut conclure à la présence de la colophane, et alors il est impossible de doser l'aldéhyde avec la moindre exactitude. Hirschsohn recommande d'agiter l'essence dans un tube gradué avec trois fois son volume d'éther de pétrole. La diminution du volume de l'essence indique la présence de pétrole, de ré-

sine, ou d'huiles grasses quelconques (à l'exception de l'huile de ricin). Une augmentation de volume de l'essence indique la présence d'huile de ricin. La couche de pétrole est ensuite agitée avec de l'hydroxyde de cuivre. Une solution bleue indique la présence de copahu ou de résine.

Dosage de l'aldéhyde cinnamique par la méthode de Hanus (1). — Cette méthode consiste à doser l'aldéhyde cinnamique sous forme de semioxamazone ; elle donne des résultats très exacts. On procède comme suit :

On introduit dans une fiole d'Erlenmeyer d'une capacité d'environ 250 centimètres cubes, 0, 15 à 0 gr. 2 d'essence de cannelle et 85 centimètres cubes d'eau (2), on agite vivement de manière à diviser finement le produit ; on ajoute ensuite environ 0 gr. 3 de semioxamazide préalablement dissoute dans 15 centimètres cubes d'eau chaude ; on agite fortement le mélange pendant 5 minutes et on laisse en contact pendant 24 heures en agitant de temps en temps ; pendant les trois premières heures on a soin d'agiter fréquemment. La semioxamazone se précipite sous forme de petits flocons, on filtre à travers un creuset de Gooch garni d'amiante desséchée et pesée ; on lave à l'eau froide, puis on dessèche à 105° jusqu'à poids constant, ce qui exige 4 à 5 heures. On calcule de la manière suivante la teneur en aldéhyde cinnamique :

$$\frac{a \times 60,83}{s}$$

a = la semioxamazone de l'aldéhyde cinnamique.
s = la quantité d'essence employée.

Pour démontrer l'exactitude de sa méthode, M. Hanus a publié toute une série d'analyses se rapportant aussi bien à

(1) *Zeitschr f. Unters. d. Nahrungs-u-Genussmittel*, 1903, p. 817. — Schimmel, *Bulletin*, avril 1904, p. 22.

(2) On obtient des résultats exacts, si l'on a soin de bien observer les proportions indiquées ; si la dilution est trop forte, on obtient des résultats trop faibles.

de l'aldéhyde cinnamique pure qu'à des essences de cannelle de Ceylan, de cannelle de Chine et des mélanges de cette dernière avec de l'aldéhyde cinnamique.

Schimmel et C[ie] ont soigneusement contrôlé cette méthode, en l'appliquant à de nombreuses analyses d'essences soit du commerce, soit de leur propre fabrication, ainsi qu'à des mélanges d'aldéhyde cinnamique et de pinène. Ils en concluent que la méthode est parfaitement applicable au dosage de l'aldéhyde cinnamique ; elle fournit des résultats exacts à 1 % près, ce qui est largement suffisant pour les analyses de ce genre.

Au cours de leurs recherches, ils ont établi qu'il convient, avant d'ajouter l'eau à l'essence, de dissoudre celle-ci dans 10 centimètres cubes d'alcool à 95-96 %. On obtient de la sorte une division parfaite de l'huile essentielle, de sorte que dans la plupart des cas, la solution aqueuse est simplement opalescente ; on évite ainsi le danger, qui se présente toujours dans les circonstances ordinaires, d'englober dans la semioxamazone une certaine quantité d'aldéhyde cinnamique inattaquée. Dans ces conditions également, la filtration est rapide et les résultats sont exacts. La méthode Hanus est surtout avantageuse dans les cas où l'on ne dispose que d'une petite quantité d'essence de cannelle ou quand on attache de l'importance à un dosage exact de l'aldéhyde.

Dans la pratique courante il est préférable cependant de s'en tenir à la méthode au bisulfite qui est d'une exécution plus facile et plus rapide, d'autant plus qu'elle fournit des résultats exacts et rapides pour l'aldéhyde cinnamique et l'essence de cannelle de Chine.

Appliquées à l'essence de cannelle de Ceylan, les deux méthodes présentent des différences assez considérables dans les résultats, allant jusqu'à 8 % ; ces différences proviennent de la présence d'autres aldéhydes contenues dans l'essence de Ceylan. Dans la méthode au bisulfite, les ré-

sultats obtenus sont indiqués en % en volume ; quand on transforme ces données en % en poids, les résultats augmentent toujours d'environ 2 % ; malgré cela, ils restent encore de 4 à 5 % inférieurs à ceux que l'on obtient par la méthode Hanus.

Application de la méthode Hanus au dosage de l'aldéhyde cinnamique dans l'écorce de cannelle (1). — La méthode Hanus présente un intérêt tout particulier quand il s'agit de doser l'aldéhyde cinnamique dans l'écorce de cannelle, dosage, qui, jusqu'alors, présentait des difficultés et ne pouvait être effectué que par distillation de l'écorce. Pour faire ce dosage on opère comme suit :

Dans une fiole d'Erlenmeyer assez grande on introduit 5 à 8 grammes de cannelle finement moulue et 100 centimètres cubes d'eau. On ferme le ballon par un bouchon de caoutchouc percé de deux ouvertures : par l'une de ces ouvertures passe un tube de verre étroit et étiré à la partie inférieure qui sert à amener la vapeur d'eau et descend jusque vers le fond du ballon ; par la seconde ouverture passe un tube coudé plus court qui met le ballon en communication avec un réfrigérant de Liebig. On commence par chauffer le ballon contenant la cannelle jusqu'à l'ébullition du liquide, on y fait aussitôt passer un fort courant de vapeur d'eau, en veillant à ce que le tube amenant la vapeur d'eau ne s'obstrue pas par le bas. Au début, il faut chauffer avec précaution, car le mélange donne souvent une mousse abondante. On recueille dans un ballon 400 centimètres cubes du distillat, ce qui exige environ 2 heures. On introduit ensuite le distillat dans un vase à décantation et on l'extrait 3 ou 4 fois par l'éther. Les solutions éthérées sont réunies dans une fiole d'Erlenmeyer, l'éther est chassé au bain-marie à une température de 60-70°. Pour la suite de l'opération on procède comme pour l'essence de cannelle.

Hanus pensait appliquer également sa méthode au dosage

(1) SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1904.

de la vanilline, du pipéronal et des cétones ; mais les résultats obtenus dans cette voie n'ont pas été satisfaisants.

Procédé pour différencier l'essence de cannelle de Chine de l'essence de cannelle de Ceylan. — M. F. Billon recommande la réaction suivante pour différencier ces deux essences : On agite vivement une goutte de l'essence à essayer avec quelques centimètres cubes d'eau, on filtre l'émulsion et l'on ajoute au filtrat quelques gouttes d'une solution de 1 °/₀ d'arséniate de soude ou de potasse ; le liquide doit présenter une coloration jaune verdâtre caractéristique s'il s'agit d'une essence de cannelle de Ceylan. tandis que l'essence de cannelle de Chine ne donnerait pas cette réaction.

Schimnel et C[ie] ont contrôlé cette réaction et ont constaté tout le contraire. Le filtrat de l'essence de cannelle de Ceylan reste incolore, tandis que celui de cannelle de Chine prend une teinte jaune verdâtre. La coloration toutefois est peu intense, de sorte qu'on ne peut l'adopter comme un moyen de distinguer l'essence de cannelle de Chine de celle de Ceylan. Si l'on veut absolument employer pour cet essai une réaction colorante, celle au chlorure ferrique mérite assurément la préférence. On ajoute à la solution alcoolique de l'essence une goutte de solution de chlorure ferrique : avec l'essence de cannelle de Ceylan, on obtient une coloration verte et avec celle de cannelle de Chine une coloration brune.

Mais, les réactions colorantes n'ont nullement l'importance qu'on y attachait autrefois. L'examen olfactif et la prise de densité pourraient suffire pour décider si l'on a affaire à l'essence de cannelle de Ceylan ou à l'essence de cannelle de Chine. Nous n'insisterons donc pas davantage sur les réactions de ce genre.

Cette essence a une grande importance au point de vue commercial, et s'emploie beaucoup en parfumerie. Son odeur a une grande analogie avec celle de l'essence de can-

nelle de Ceylan, sans cependant en avoir la délicatesse : elle sert souvent à la falsifier. L'aldéhyde cinnamique pure ou l' « essence de cassia synthétique » est maintenant dans le commerce. Elle se forme aisément par l'action de l'éthylate de sodium sur un mélange d'aldéhydes benzoïque et acétique. Elle possède à un haut degré l'odeur caractéristique de l'essence de cannelle de Chine, mais elle n'a pas la suavité de l'essence naturelle qui, outre l'aldéhyde cinnamique, contient d'autres éléments odorants. Un défaut de l'aldéhyde commerciale est de renfermer parfois des traces des composés chlorés qui servent à sa fabrication, ce qui en altère considérablement l'odeur. Cependant aujourd'hui on peut facilement se procurer de l'aldéhyde cinnamique exempte de chlore. Sa valeur est très voisine de celle de l'essence pure de cannelle de Chine de bonne qualité.

Essence de cannelle de Ceylan. — L'essence de cannelle de Ceylan est le produit de la distillation de l'écorce du *Cinnamomum zeylanicum*, la cannelle de Ceylan, originaire de cette île. Les feuilles et l'écorce des racines fournissent aussi des essences; celle qui est tirée des feuilles a une grande importance au point de vue commercial. Le cannelier est un petit arbre toujours vert aux feuilles luisantes, et portant des panicules de fleurs verdâtres, d'une odeur plutôt désagréable. Il est très cultivé à Ceylan, d'où l'on tire presque toute l'écorce du commerce. On le cultive aussi aux Indes, à l'île Maurice, aux Seychelles, et à la Jamaïque, mais c'est l'île de Ceylan qui en fournit la presque totalité. Il y en a plusieurs variétés, mais on ignore encore si ces variétés sont bien tranchées, ou si elles sont constituées par la même plante, légèrement modifiée sous l'influence du sol, etc. Les districts de Colombo, de Negumbo et de Matura, situés dans le sud-ouest de l'ile, produisent la majeure partie de cette écorce, et les fameux « jardins de de canneliers » de Colombo forment un des grands attraits de l'ile. L'âge de l'arbre, les soins donnés à sa culture, et

l'époque à laquelle on récolte l'écorce déterminent dans une large mesure la valeur du produit. L'apparence et les dimensions des rouleaux d'écorce, ainsi que leur odeur et leur goût, déterminent leur valeur marchande. Les petits fragments et l'écorce de qualité inférieure sont employés à la distillation à Ceylan, et forment aussi la plus grande partie de la matière première dont on tire l'essence en Angleterre. A Ceylan, on fait généralement macérer les fragments d'écorce dans de l'eau de mer ou de l'eau fortement salée pendant deux ou trois jours avant de procéder à la distillation. Le rendement est de 0,5 à 1 %. Cependant l'essence exportée est rarement pure. Ou bien l'on met les feuilles en même temps que l'écorce dans l'alambic, ou bien l'on ajoute de l'essence de feuilles à l'essence d'écorce après la distillation. Ce qui différencie nettement les deux essences, c'est que l'essence tirée de l'écorce doit son odeur caractéristique à la présence de l'aldéhyde cinnamique, tandis que l'essence tirée des feuilles ne contient que des traces de ce corps ; son élément principal est de l'eugénol, le phénol caractéristique des essences de girofle et de piment.

L'essence de cannelle de Ceylan possède un parfum d'une grande finesse, quoique moins fort que celui de l'essence de cannelle de Chine ; cette dernière est d'ailleurs d'un prix beaucoup moins élevé, ce qui fait qu'on l'emploie de préférence à l'autre dans un grand nombre d'applications.

L'essence pure d'écorce de cannelle a une densité comprise entre 1,025 et 1,035 ; cependant Schimmel et C[ie] assurent avoir distillé une essence dont la densité était de 1,038. Les falsifications faites avec de l'essence de feuilles ou avec de l'essence de girofle ont pour effet d'augmenter la densité. L'essence de cannelle est inactive, son angle de déviation est tout au plus de 1°. Les éléments dont la présence y a été reconnue sont un terpène, le phellandrène, l'aldéhyde cinnamique et l'eugénol. On dose l'aldéhyde d'après les procédés décrits pour l'essence de cannelle de

Chine ; sa proportion ne doit jamais en être moindre que 50 %. D'après la Pharmacopée anglaise, l'essence de cannelle de Ceylan doit présenter les caractères suivants : densité 1,025 à 1,035 ; aldéhyde cinnamique, au moins 50 % ; l'addition d'une solution de chlorure ferrique ne doit pas y produire de coloration bleue franche. Lorsqu'elle est falsifiée par le mélange d'une grande quantité d'essence de feuilles, le chlorure ferrique y produit la coloration bleue caractéristique de l'eugénol. La proportion d'eugénol, dosé d'après le procédé indiqué pour l'essence de girofle, ne doit pas dépasser 8 %.

L'essence de feuilles de cannelier est également très employée pour la fabrication de produits de parfumerie. Le rendement est de 1,5 à 2 % ; elle a un faible pouvoir rotatoire, et une densité comprise entre 1,045 et 1,060. Elle a été étudiée en 1855 par Stenhoven qui a constaté qu'elle est composée principalement d'eugénol (acide eugénique) et d'un hydrocarbure, avec des traces d'acide benzoïque. Weber (*Arch. Pharm.*, ccxxx, 232) a confirmé ces résultats d'une façon générale, mais il n'a pas pu y trouver d'acide benzoïque. Par contre, il y a découvert une très petite quantité d'aldéhyde cinnamique. La proportion d'eugénol est généralement de 75 à 85 %.

On a dit que l'essence tirée des racines contient de l'eugénol, du safrol, de l'aldéhyde benzylique et des éthers benzoïques, mais l'authenticité de l'échantillon étudié est douteuse. Les habitants de Ceylan tirent des racines un produit solide ressemblant au camphre, qu'ils transforment en bougies et qu'ils brûlent à leurs fêtes. Il est probable que le principal élément de la véritable essence de racines est le camphre.

Essence de cannelle du Japon. — M. Keimatsu dans ses études sur les essences de feuilles, du tronc et des racines du *Cinnamomum Loureirii* Nees, qui végète dans la province de Ki-i (Japon), y a reconnu les éléments sui-

vants. Dans l'essence de feuilles : comme composant principal le citral et de faibles quantités d'eugénol ; dans l'essence du tronc : comme composant principal, l'aldéhyde cinnamique et de faibles quantités d'eugénol ; dans l'essence de racines : comme composant principal l'aldéhyde cinnamique et, en outre, du camphène, du cinéol, du linalol. Ces résultats correspondent à ceux obtenus antérieurement par Schimmel et Cie (1).

Le *cinnamomum Loureireii* se rencontre dans les contrées les plus chaudes du Japon, notamment dans les provinces de Tosa et de Kii. L'essence (rendement 0,2 %) présente une teinte jaune clair et possède une odeur agréable qui rappelle le citral et l'essence de cannelle de Ceylan. Densité 0,9005 à 15° ; pouvoir rotatoire —8°,45 ; indice d'acide 3,01 ; indice d'éther 18,6. Cette essence est soluble, avec une certaine opalescence, dans 2 à 2,5 volumes et plus d'alcool à 70° ; elle donne une solution claire avec 1 volume et plus d'alcool à 80°. Elle contient 27 % d'aldéhydes, constituées en majeure partie par du citral (point de fusion de l'acide α-citril-β-naphto cinchoninique 199°). En soumettant à la distillation fractionnée les portions non aldéhydiques, on a trouvé le cinéol et le linalol ; ce dernier élément représenterait au moins 40 % de l'huile essentielle.

ESSENCE DE SASSAFRAS

Elle est extraite par la distillation de la racine du sassafras officinal (*Laurus sassafras*) originaire de l'Amérique du Nord. C'est un des arbres les plus répandus sur le continent américain : on le trouve au Canada, dans tous les Etats situés à l'est des prairies qui s'étendent au delà du Mississipi, et au Mexique. Au Canada il dépasse rarement une hauteur de 10 mètres, mais au sud, particulièrement en Virginie et dans les Carolines, il atteint près de 30 mètres de haut. L'écorce

(1) SCHIMMEL, *Bulletin*, octobre 1904.

des racines (à l'exception des racines superficielles) est la partie la plus odorante de la plante, et cette écorce sert, conjointement avec le bois, à la production de l'huile essentielle. On peut arracher les racines à n'importe quelle époque de l'année, mais ce sont celles que l'on arrache dans la saison où la sève est au repos qui donnent le rendement le plus élevé en essence. On trouve des racines énormes qui pèsent près d'une demi-tonne, mais elles sont moins riches en essence ; les petites racines sont plus estimées. Les distilleries des environs de Baltimore, qui sont typiques, se servent d'appareils à distiller en bois. Ce sont des cuves en bois de pin séché au four, munies d'un faux-fond perforé, d'un trou d'homme pour le chargement à la partie supérieure et d'une porte de vidange à la partie inférieure. L'appareil est surmonté d'un chapiteau en cuivre relié à un serpentin plongeant dans de l'eau froide. Dans l'espace compris sous le faux-fond on injecte de la vapeur sous pression. Les produits condensés dans le serpentin tombent dans un entonnoir à long tube qui descend jusqu'au fond d'un récipient en cuivre d'une contenance de 90 litres. L'essence, qui est plus lourde que l'eau, se réunit au fond du récipient, tandis que l'eau s'écoule par le haut. Il faut à peu près deux jours pour épuiser une charge de dix tonnes, et l'on obtient environ 45 litres d'essence. Dans certains districts de la Pensylvanie et dans le New-Jersey, on voit des distillateurs, qui sont souvent des hommes de couleur, pratiquer cette industrie sans l'aide d'aucun ouvrier, et y gagner largement leur vie. Ils emploient un alambic des plus rudimentaires, composé simplement d'un tonneau, dont le couvercle est rendu étanche par un simple lutage et dont le fond, percé de trous, repose sur un générateur à vapeur. Une branche d'arbre coudée et évidée sert à amener les produits de la distillation dans un tube métallique plongeant dans une auge traversée par un courant d'eau. Les produits condensés sont ensuite séparés à la manière ordinaire.

Quoique le rendement en essence soit beaucoup plus faible que lorsque la distillation est effectuée dans des appareils modernes, ce procédé est rémunérateur parce que le capital nécessité par l'établissement de distilleries aussi primitives est très faible. L'écorce des racines, convenablement traitée, donne jusqu'à 8 % d'essence. Deux échantillons d'essence, tirés par MM. Schimmel et Cie, l'un de l'écorce des racines, l'autre du bois, ont donné les chiffres suivants :

	Rendement	Densité	Pouvoir rotatoire
Ecorce	7,4 %	1,075	3°,6'
Bois	0,9 »	1,075	—

Les limites entre lesquelles l'essence peut être considérée comme étant de bonne qualité sont 1,065 et 1,095 pour la densité, + 1° et + 4° pour le pouvoir rotatoire. Le premier travail fait sur les propriétés chimique de cette essence est dû à Grimaux (1) qui a établi qu'elle est composée de 90 % de safrol (voir ce mot) et de 10 % d'un terpène qu'il a appelé safrène, avec des traces d'un phénol, qui a été reconnu plus tard être de l'eugénol. Des recherches entreprises récemment au laboratoire de Schimmel ont montré que le « safrène » est un mélange de deux terpènes, le pinène et le phellandrène ; on y a aussi trouvé du camphre dextrogyre, et un corps qui était probablement du cadinène. La composition moyenne de cette essence est la suivante :

Safrol	80	%
Pinène / Phellandrène	10	»
Camphre dextrogyre	7	»
Eugénol.	0,5	»
Cadinène (?)	2,5	»

L'essence de sassafras du commerce doit être soluble, en

(1) *Comptes-rendus*, 1869, p. 928.

toute proportion dans l'alcool à 90 %. Cependant Schimmel et Cie font observer (1) que certaines essences d'origine authentique présentent une solubilité un peu moindre. Pour vérifier une fois pour toutes le bien fondé de cette condition de solubilité, ils ont fabriqué eux-mêmes de l'essence de sassafras par distillation de l'écorce des racines de *sassafras officinale* Nees et essayé sa solubilité. Le résultat obtenu a pleinement confirmé leurs observations antérieures sur la solubilité des bonnes sortes commerciales. Ils en concluent que l'essence est soluble dans 1 à 2 volumes d'alcool à 90 %, tout en faisant observer qu'on trouve aussi des essences qui y sont solubles en toute proportion.

L'essence de sassafras est employée sur une grande échelle dans la fabrication des savons de toilette. Son odeur forte et son bas prix permettent de l'introduire dans les savons de qualité commune pour masquer la mauvaise odeur des graisses de qualité inférieure qui ont servi à leur fabrication. Mais son emploi a beaucoup diminué à la suite de la découverte du safrol dans l'essence de camphre brute. Au moyen de la distillation fractionnée et de la congélation, le safrol, qui fond à 8° environ. peut s'obtenir à l'état de pureté presque parfaite sous la forme d'un liquide incolore, d'une densité supérieure à 1,100. Le safrol, selon l'auteur, est préférable à tous les points de vue pour la parfumerie à bon marché à l'essence naturelle de sassafras, et depuis quelques années, sa fabrication a pris une importance considérable. Toutefois, on trouve sur le marché beaucoup d'échantillons d' « essence artificielle de sassafras », qui sont simplement obtenus par la distillation fractionnée de l'essence de camphre, et dont la densité est inférieure à 1,000. Ces échantillons ne contiennent souvent que 50 % de safrol, et ont par conséquent moins de valeur que le safrol pur. Naturellement le safrol peut être également extrait de l'essence de sassafras par congélation, mais il est beaucoup

(1) Schimmel, *Bulletin*, avril 1906.

plus économique de le tirer de l'essence de camphre. Le safrol, qui est identique au « shikimol » (provenant de l'essence d'*Ilicium religiosum*), trouve aussi un débouché important dans la fabrication de l'héliotropine (pipéronal), qui est l'un de ses produits d'oxydation.

Les feuilles de sassafras fournissent aussi une petite quantité (0,3 °/₀) d'une huile essentielle, qui diffère totalement de l'essence tirée du bois. Cette essence a été étudiée au laboratoire de MM. Schimmel et Cie : 3600 kilogrammes de feuilles ne leur donnèrent que 1 100 grammes environ d'une essence jaune clair, ayant une odeur agréable de citron. Sa densité était de 0,872, et son pouvoir rotatoire de + 6° 25'. Les éléments trouvés dans cette essence étaient le citral, le pinène, le phellandrène, un hydrocarbure de la série de la paraffine, un hydrocarbure qui se trouve aussi dans l'essence de laurier et auquel on a donné le nom de myrcène, les éthers acétique et valérianique (isovalérianique) du linalol et probablement aussi ceux du géraniol ; peut-être contenait-elle aussi du cadinène. On n'a pu y découvrir de safrol.

ESSENCE DE CAMPHRE

L'essence de camphre est un sous produit de la fabrication du camphre ordinaire ou « camphre du Japon ». L'arbre qui fournit ce camphre est connu sous le nom de *Camphora officinalis* Nees (*Cinnamomum camphora, Laurus camphora*). Cet arbre est très répandu dans les provinces orientales de la Chine centrale, dans l'île de Hai-Nan. Il croît dans toute la contrée montagneuse de Formose et son port majestueux, ses feuilles ovales d'un beau vert luisant, ses fleurs blanches en panicule, ou ses fruits pourpres ou noirâtres, ajoutent singulièrement à la beauté des paysages formosiens. Les îles japonaises de Kinshù et de Shikoku le produisent aussi en très grande abondance. D'après Yoshida, les vieux arbres contiennent plus de camphre

que les jeunes, et ceux qui ont plus de cent ans sont très riches en cette substance. Il y aurait grand intérêt à surveiller et à réglementer en Chine la production du camphre et de l'essence de camphre, comme elle l'est maintenant au Japon sous le régime du monopole de l'Etat; car les Chinois abattent les arbres, ravagent les forêts et ne s'occupent nullement à les remplacer. Avant l'occupation japonaise, ils avaient réussi à les faire disparaître en grande partie du littoral de Formose, et même à entamer fortement les forêts de l'intérieur.

Essais de culture du camphrier. — La monopolisation du camphre et de l'essence du camphre au Japon et à Formose et le renchérissement consécutif de ces produits ont incité les autres pays à faire des essais de plantation du *Cinnamomum camphora* dans différentes régions tropicales.

La multiplication des camphriers réussit le mieux au moyen des semences que l'on récolte au Japon en automne et que l'on conserve pendant l'hiver dans le sable blanc. Avant de semer les graines, on les fait gonfler pendant 24 ou 48 heures, et on les plante ensuite à 12-18 centimètres de profondeur. Lorsque les plantules ont atteint une hauteur de 25 à 40 centimètres, elles peuvent être repiquées dans leur emplacement définitif. L'espacement des plants varie suivant que l'on veut extraire le camphre des feuilles ou du bois : dans le premier cas, on peut recommander la forme buissonnante (haies); dans le second cas, on conseille d'espacer les arbres de 5 mètres en tous sens. Le camphrier peut également être multiplié par marcottes et boutures.

*
* *

A Ceylan, où l'on distille les feuilles et les rameaux récoltés à la façon du thé, la culture du camphrier serait poussée activement; cependant, on n'y est pas parvenu en-

core à fabriquer plus de 1 000 kilogrammes. Ce résultat n'est guère satisfaisant, si l'on songe que les plantations de camphriers occupent une superficie de 90 acres. L'inexpérience des planteurs en matière de distillation constitue la principale difficulté, et l'on suppose que les Japonais et les Chinois emploient des tours de main spéciaux pour obtenir des rendements rémunérateurs. En attendant, on procède à de nouvelles plantations, et on espère que M. Kelway Bamber, chimiste du gouvernement à Peradeniya, parviendra à surmonter les obstacles et à diriger les planteurs dans une bonne voie de fabrication.

Un rapport du consulat allemand de Bombay relate que, sur l'initiative de la Chambre de commerce de cette ville, le gouvernement fera dans le district de Bombay des essais de plantation de camphriers. Le climat des côtes de l'Inde correspond à peu près à celui de l'île de Formose, ce qui permet de bien augurer de cette entreprise.

*
* *

Les essais de culture du camphrier en Californie font l'objet de la note suivante de M. Kimberlin (1).

On a trouvé des camphriers près du lac Shabot, dans les montagnes situées près de Berkeley, dans l'Alameda County (Californie); la plupart de ces arbres sont âgés de 20 à 35 ans, comme en témoigne le nombre des anneaux du tronc. Ils appartiennent à l'espèce *Cinnamomun camphora*, d'où l'on retire le camphre officinal. Leur hauteur dépasse 25 pieds anglais; ce sont des arbres très rameux, à écorce lisse, aux feuilles vertes, larges, épaisses, acuminées aux deux extrémités. L'écorce fraîchement détachée a l'odeur du sassafras. Les arbres croissent dans un sol lourd, leur tronc est conique, les racines sont nombreuses et nourrissent bien l'arbre. A la friction, les feuilles donnent l'odeur du

(1) *Amer. Druggist and Pharm. Record.* — SCHIMMEL, *Bulletin*, octobre 1906.

camphre ; cette odeur est perceptible aussi dans toutes les parties de l'arbre. Le bois, les feuilles et les rameaux brûlent très facilement, à cause du camphre qu''ils contiennent. Celui-ci appartient au groupe général des camphres ($C^{10}H^{16}O$).

Les essais faits avec le bois de ces camphriers ont donné, par distillation avec un peu d'eau et condensation des vapeurs, un rendement satisfaisant. Les feuilles renfermaient environ 0,15 °/₀ de camphre très pur, plus pur que celui du Japon ou de la Chine, qui a besoin d'être raffiné. Le camphre obtenu en chauffant davantage le bois de camphrier de Californie n'était pas aussi pur que celui fourni par les feuilles et par les rameaux.

Le Département de l'Agriculture a fait planter en beaucoup d'endroits des camphriers, qui sont devenus de beaux arbres, toujours verts ; ceux-ci résistent mieux aux intempéries que les orangers auxquels ils prètent l'abri de leur ombrage. Le camphrier prospère dans le climat du littoral au nord de Charleston, dans la Caroline du Sud et le long de la côte californienne. Il faut laisser à l'avenir le soin de tirer profit des camphriers qui ont été plantés, car on en transplante un nombre considérable (6 000 sujets par an) des serres dans les régions favorables à sa culture ; il reste cependant à fixer par des essais ce qui, des feuilles, des rameaux, des racines ou du tronc, livre le meilleur camphre, quelle est la saison la plus favorable, le meilleur système de distillation, etc.

*
* *

Suivant une note publiée en 1904 par M. Crévost [1], la culture du camphrier donne les plus belles espérances au Tonkin, à Kouang-Tchéou-Wan et tout spécialement dans l'Annam; plusieurs échantillons de camphre, distillés par M. Aufray, directeur du laboratoire tonkinois, ont donné

(1) *Journ. d'Agric. tropicale*, 1906, p. 105.

les résultats suivants, comparativement au camphre du Japon (camphre + essence de camphre) :

	Japon	Tonkin	Kouang-Tchéou-Wan
Rameaux ordinaires	3,70 %	3,90 %	3,25 %
Partie inférieure du tronc	4,23 »	2,70 »	3,55 »
Racines	4,46 »	4,60 »	3,55 »

Les camphriers du Tonkin ont donné constamment un rendement des rameaux et des racines supérieur à celui du tronc, contrairement à ceux du Japon et du Kouang-Tchéou-Wan. Le rendement indiqué ci-dessus est, par exception, très faible, parce que l'échantillon provenait d'un arbre creux de qualité très médiocre.

*
* *

M. Giglioli, dans un mémoire présenté au 6e Congrès international de Chimie appliquée à Rome, constate que le camphrier prospère dans presque toutes les régions de l'Italie, sauf dans le voisinage des Alpes, et exprime le désir de voir sa culture se développer en Italie. Les essais entrepris ont montré que les feuilles renferment en moyenne environ 1 % de camphre, et que le bois, qui est en outre excellent pour l'ébénisterie, contient environ 0,1 % de camphre de qualité inférieure.

Extraction du camphre. — Voici la manière rudimentaire dont on retire le camphre des arbres qui le produisent. On abat l'arbre, on divise en petits fragments les jeunes branches et les rameaux, et on les introduit dans des jarres percées de trous, que l'on chauffe au-dessus d'une bassine où l'on fait bouillir de l'eau. La vapeur entre dans les jarres et pénètre les fragments de branches : le camphre se sublime et se condense dans des pots de terre placés au-dessus des jarres. Le camphre brut ainsi produit est envoyé

au port le plus proche ; de ce camphre brut exsude une certaine quantité d'huile, que l'on recueille ; elle est désignée sous le nom d'huile de camphre. Cependant la plus grande partie de l'huile s'obtient en distillant les fragments de branches avec de l'eau dans des alambics de construction primitive. Le rendement en produit brut s'élève à environ 3 °/₀ du bois employé. On fait écouler l'huile du camphre solide, dont elle retient une proportion considérable en solution. Cette huile est introduite dans un alambic, et l'on en distille environ les deux tiers ; la plus grande partie du camphre reste dans le résidu, que l'on refroidit et que l'on presse. Cette opération est répétée aussi souvent qu'il y a avantage à le faire ; la partie liquide forme l'huile de camphre du commerce.

Au point de vue scientifique, il faut regarder la totalité du produit de la distillation du bois de camphrier comme de l'huile de camphre. Toutefois ce produit renferme tant de camphre solide, ou stéaroptène, qu'au point de vue commercial, on fait une différence ; seule la partie liquide, débarrassée de la majeure partie du camphre solide, est connue sous le nom de l'huile de camphre. Ce que nous venons de dire explique les grandes différences que présente la composition de l'huile de camphre.

Le camphre brut arrive en Angleterre dans un état très impur ; il y est raffiné par sublimation, généralement au moyen de chaux vive et de charbon de bois. Pour les détails de l'opération, nous renvoyons le lecteur à l'*Odorographia* de Sawyer, 1re partie, p. 339, où il trouvera des indications utiles. Autrefois l'huile de camphre était considérée comme un produit sans valeur, mais aujourd'hui on en emploie des quantités énormes à la préparation du safrol (Voir *essence de sassafras*).

Propriétés physiques et chimiques. — La première étude qui ait été faite sur cette huile est due à Beckett et Wright [1] ;

[1] *Journ. Chem. Soc.*, 1876, p. 7.

ils affirment qu'elle est constituée par un mélange complexe, contenant probablement un hydrocarbure de la série des terpènes, un corps ayant pour formule $C^{10}H^{18}O$, un liquide renfermant moins d'hydrogène que le camphre, et beaucoup de camphre ordinaire. Oishi (1) donne les renseignements suivants sur l'huile brute : densité, 0,959 ; rendement en camphre, environ 25 %. En rectifiant cette huile, il a obtenu un liquide incolore d'une densité de 0,895. Il considère l'huile brute de camphre comme un mélange de terpènes, de camphre et d'hydrocarbures oxydés. Yoshida (2) a séparé cette huile en quatre parties principales qui semblaient être : 1° un terpène (le pinène), bouillant à 150° ; 2° un autre terpène (le limonène), bouillant à 172° ; 3° du camphre ; 4° un corps oxygéné, qu'il a appelé camphorogénol. Un échantillon étudié par Trimble et Schroeter (3) fut séparé par eux en dix fractions qu'ils crurent être constituées chacune par un corps unique, mais dont plusieurs étaient certainement des mélanges. Ils n'y trouvèrent pas moins de cinq terpènes et de cinq corps oxygénés. MM. Schimmel et Cie ont étudié cette essence depuis, et c'est à eux qu'est due la découverte de la présence du safrol, qu'ils fabriquent maintenant sur une grande échelle. Ils ont également montré que le camphorogénol de Yoshida n'existe pas. Leurs recherches ont abouti à cette constatation que l'huile de camphre renferme les corps suivants : le pinène, le phellandrène, le camphène, le dipentène (?), le cinéol, le camphre, le safrol, l'eugénol, le terpinéol, le bornéol et le cadinène. Il y a vingt ans, l'huile de camphre du commerce avait, d'après Schimmel, une densité de 1,100, mais aujourd'hui, comme on en extrait le plus de camphre possible avant qu'elle ne quitte le Japon, celle qu'on trouve sur le marché a un poids spécifique qui dépasse rarement 0,960.

(1) *Chem. News*, I, p. 275.
(2) *Journ. Chem. Soc.*, 1885, p. 782.
(3) *Pharm. Journ.*, xx, p. 145.

Mac Ewan a examiné une huile de Formose et une huile du Japon. Les sous-produits de la fabrication du camphre sont l'huile légère et l'huile lourde de camphre ; elles portent l'un ou l'autre de ces noms suivant leur poids spécifique et leur point d'ébullition. On ne trouve que peu d'huile lourde dans le commerce, car on enlève maintenant à l'huile la presque totalité de celui de ses éléments dont le point d'ébullition est le plus élevé, le safrol, de sorte que le produit résiduaire est composé principalement d'huile légère de camphre. On trouve sur le marché, au prix de 75 francs les 100 kilog, une huile légère dont la densité va jusqu'à 0,910. On trouve souvent à Londres des produits vendus sous le nom d'huile légère de camphre, dont la densité n'est que de 0,880 et est même parfois inférieure à ce chiffre ; ils sont composés presque entièrement de terpènes. Le seul usage auquel on puisse les employer est celui de dissolvants pour les résines ; ils peuvent cependant servir aussi au nettoyage et remplacer, à ce point de vue, l'essence de térébenthine. Ces détails montrent que les huiles de camphre ont des valeurs bien différentes. On ne peut pas donner d'indications exactes au sujet de leur valeur ; pour la reconnaître il faut, dans chaque cas, recourir à une analyse complète du produit.

Le *camphre de Bornéo* ou *bornéol*, produit de l'arbre appelé *Dryobanalops camphora*, fournit une huile analogue, d'un poids spécifique de 0,900 environ, et qui est composée principalement de terpènes. Ce n'est pas, toutefois, un produit commercial.

Les feuilles du camphrier du Japon fournissent également une huile essentielle. D'après Hooper [1] le rendement est d'environ 1 % ; un échantillon de cette huile examiné par lui, avait une densité de 0,9322 et un pouvoir rotatoire de + 4°,32' ; elle contenait 10 à 15 % de camphre.

(1) *Pharm. Journ.* [56] t. II p. 21.

Un autre échantillon étudié par Hooper renfermait 75 % de camphre ; sa densité était de 0,9314 et son pouvoir rotatoire de + 27°. Il ne semble pas y avoir grande différence entre cette huile et l'huile de camphre ordinaire. Les racines fournissent une huile d'une nature toute semblable. Un échantillon préparé par Schimmel et Cie avait un poids spécifique de 0,975, et était composé principalement de camphre ; la portion liquide ressemblait beaucoup à l'huile de camphre de commerce.

Schimmel et Cie (1) ont examiné une essence de camphre obtenue par distillation des feuilles et des rameaux de camphriers plantés à la station impériale biologique et agricole d'Amani (Afrique orientale allemande). L'échantillon reçu était le produit filtré de l'essence originale, laissant déposer librement son camphre ; l'essence avait les propriétés suivantes : densité à 15° ; 9236 ; α_D + 39°20 ; soluble dans 0,25 volumes d'alcool à 90°, et dans 10 volumes d'alcool à 80°. Couleur jaune doré, odeur s'écartant considérablement de celle de l'essence de camphre ordinaire. Par le refroidissement, l'essence se prend en une masse solide. La lessive de soude à 4 % lui enlève des traces d'un phénol à odeur de carvacrol, mais qui n'a pu être mieux caractérisé. Elle ne renferme pas d'eugénol, corps qui se trouve, comme on l'a vu plus haut, dans les essences de camphre ordinaires, surtout de celles extraites du bois, des racines et du tronc. Cette essence ne renferme pas non plus d'alcools (bornéol) en proportion appréciable (indice d'acétylation 14,5).

L'essence contenait 75 % de camphre. Elle différait encore de l'essence du Japon par l'absence de safrol ; les auteurs ont essayé de fixer cette substance en traitant l'essence plusieurs fois par l'hydroxylamine pour en séparer le camphre, puis distillant avec la vapeur d'eau la partie huileuse (qui n'avait pas subi de modification) et soumettant

(1) Schimmel, *Bulletin*, oct. 1906.

celle-ci à la distillation fractionnée dans le vide. Aucune des fractions distillant entre 50 et 110° (sous une pression de 7 à 8 millimètres) n'avait l'odeur de safrol. Cette différence dans la composition des deux essences peut provenir de ce qu'elles sont extraites de parties végétales différentes.

Les livraisons de camphre du gouvernement japonais. — Le gouvernement japonais livre actuellement trois sortes de camphre : A, camphre raffiné ; BB, camphre à 97 °/₀ environ, et B, à 95 °/₀. L'article A forme 6 °/₀ de l'exportation et le reste comprend un peu plus de BB que de B. Le marché américain est approvisionné presque exclusivement de la qualité B. Pour la répartition des qualités disponibles entre les différents pays acheteurs, le gouvernement s'inspire de la part qu'ils prenaient de l'exportation lors de la création du monopole. Voici les chiffres de cette répartition : Allemagne 37 °/₀, Amérique 33 °/₀, France 15 °/₀, Grande-Bretagne 10 °/₀, Indes 5 °/₀.

Essence de culilavan. — Elle est obtenue par la distillation du fruit du *Cimamomum culilavan*, dont le rendement est de 3 à 4 °/₀. Suivant Schimmel, cette essence a une densité d'environ 1,050. Elle est trop foncée pour qu'on en puisse déterminer facilement le pouvoir rotatoire. Les corps qu'on y a trouvés sont l'eugénol, le méthyleugénol et une petite quantité d'un ou de plusieurs éléments dont la densité est inférieure à celle de l'eau.

ESSENCE D'ÉCORCE DE MASSOY

L'essence d'écorce de massoy provient de l'écorce de *Massoia aromatica* qui en contient de 6 à 8 °/₀. D'après Way, qui a étudié cette essence [1] elle renferme une quantité considérable d'eugénol, avec une certaine proportion de safrol, un corps analogue à la créosote et des traces d'acide acétique libre. Il a aussi prétendu qu'elle

(1) *Arch. Pharm.* (3) XXVIII p. 22.

contient un terpène qui n'est identique avec aucun hydrocarbure connu jusqu'à ce jour. Mais Wallach a montré que ce corps est un mélange de deux terpènes, le pinène et le limonène avec, peut-être, un peu de dipentène. Cette essence se présente sous l'aspect d'un liquide jaune limpide, dont l'odeur ressemble à celle des clous de girofle et dont la densite est de 1,040 à 1,060.

ESSENCE DE KUROMOJI

Extraite des feuilles et des petites branches du *Lindera sericea*, laurinée du Japon. C'est une essence jaune foncé, d'une forte odeur aromatique et balsamique, d'une densité comprise entre 0,890 et 0,915, mais généralement de 0,900 environ, et légèrement lévogyre. Elle a été étudiée par Kwasnik qui assure qu'elle contient du limonène droit, du dipentène, du terpinéol inactif et de la carvone gauche. Grâce à son prix relativement bas (environ 23 francs le kilog.) cette essence jouit depuis quelques temps d'une certaine faveur comme parfum.

ESSENCE D'ÉCORCE DE PARACOTO

L'origine botanique de l'arbre qui fournit cette essence n'est pas connue avec certitude, mais il semble que ce soit une laurinée poussant principalement en Bolivie. Le rendement est de 1 à 2 %. Cette essence a une odeur agréable, sa densité est de 0,92 à 1,02. Elle est légèrement dextrogyre, son pouvoir rotatoire est généralement d'environ + 5°. Braunt donne des indications détaillées sur sa composition, mais il est douteux qu'aucun des cinq éléments qu'il mentionne, à savoir l'α-paracotène, le β-paracotène, l'α-paracotol, le β-paracotol, le γ-paracotol, y existe réellement. Les seuls éléments dont la présence dans cette essence soit bien établie sont, d'après Wallach et Reindorff, le méthyleugénol et un sesquiterpène, le cadinène. On trouvera quelques notes intéressantes sur les propriétés botaniques de l'arbre qui pro-

duit cette essence dans Elborne (*Year Book of Pharmacy*, 1893, p. 327).

ESSENCE DE PERSEA

Les feuilles séchées de *Persea gratissima* Gaert. donnent environ 0,5 % d'une essence d'une densité de 0,960 et d'un pouvoir rotatoire d'environ + 2°. Elle contient, entre autres éléments, du méthylchavicol.

Schimmel et Cie ont analysé un échantillon d'essence de Persea extraite des feuilles de l'arbre qui se trouve dans le jardin de l'hôtel de la Californie à Cannes. Cette essence est d'un vert faiblement jaunâtre, à saveur amère, d'une odeur rappelant celle de l'anis et vaguement celle de l'essence d'estragon. Elle est connue également sous le nom d'essence d'*avocatier*. Ses propriétés sont les suivantes : densité à 15° 0,956 ; α_D + 2°,22 ; n_D 20° 1,51389 ; indice d'éther 3,8 ; indice d'éther après acétylation 18,9. Elle est soluble dans 6 volumes d'alcool à 80° avec un léger trouble et précipitant de la paraffine ; elle donne une solution limpide avec environ 1/2 volume d'alcool à 90°. Placée dans un mélange réfrigérant, elle ne se trouble ni se solidifie. Elle se compose principalement de méthylchavicol, puis de pinène droit et de substances paraffinoïdes.

Essence de puchury. — Les cotylédons de *Nectandra puchury minor*, deux espèces de laurinées originaires du Brésil, fournissent environ 0,5 à 1 % d'une essence vert jaunâtre. D'après Muller, cette essence contient plusieurs éléments oxygénés qui n'ont pas encore été complètement identifiés. Elle renferme probablement aussi les éthers des acides laurique et valérianique.

ESSENCE DE BENJOIN

Les différentes parties du *Laurus benzoin* (*Benzoin odoriferum*), vulgairement appelé benjoin, donnent des essences volatiles aromatiques. Le benjoin est un arbuste de

l'Amérique du Nord; il est répandu dans les régions qui s'étendent du Canada à la Floride. Il végète dans les bois humides et touffus. Suivant MM. Schimmel et Cie (*Bulletin*, octobre 1890), toutes les parties de cet arbuste sont aromatiques, mais elles ont toutes des odeurs différentes. Ils ont tiré: 1° de l'écorce, 0,43 °/₀ d'une essence analogue à l'essence de wintergreen; sa densité était de 0,923, et ses éléments constitutifs bouillaient entre 170° et 300°; 2° des baies: 5 °/₀ d'une essence douée d'une odeur aromatique, dont la densité était de 0,855, et dont les éléments bouillaient entre 160° et 270°; 3° des rameaux: 0,3 °/₀ d'une essence dont l'odeur rappelait celle du camphre et du calamus, et dont la densité était de 0,925; 4° des feuilles: 0,3 °/₀ d'une essence possédant une odeur agréable de lavande et ayant une densité de 0,888.

L'essence extraite de l'écorce paraît être composée en majeure partie d'hydrocarbures et contenir également environ 10 °/₀ de salicylate de méthyle. Morris Jones [1] assure qu'elle contient un composé appartenant à la série cinnamique.

ESSENCE DE LAURIER DE CALIFORNIE

L'arbre qui fournit cette essence est un grand arbre forestier, connu dans les montagnes de la Californie et du versant du Pacifique, sous les noms de laurier des montagnes, laurier sassafras, olivier de Californie. Son nom scientifique est *Laurus Californica* (*Oreodaphne Californica* Nees). Heaney [2] assure que le rendement des feuilles est de 4 °/₀. Il prétend avoir trouvé dans l'essence environ 35 °/₀ d'un certain hydrocarbure, et 65 °/₀ d'un corps oxygéné qu'il a appelé *oréodaphnol*. Toutefois l'existence de ce corps oxygéné n'a jamais été confirmée, et il est très douteux que l'hydrocarbure qu'il a obtenu fût pur. Il lui a assigné une

(1) *Amer Journ. Pharm*, 1873, p. 300.
(2) *Amer. Journ. Pharm.*, 1875, p. 105.

densité de 0,894 et un point d'ébullition de 175°. D'autre part, Stillmann prétend qu'elle contient du terpinéol et un corps oxygéné ayant pour formule $C^8H^{12}O$, et qu'il a appelé umbellol. D'après Schimmel et Cie, le seul élément dont la présence dans cette essence soit bien établie est le cinéol. L'essence de laurier de Californie est un liquide de couleur paille et d'un goût aromatique ; sa densité est de 0,930 à 0,930. Elle ne doit pas être confondue avec l'essence de laurier ordinaire, qui est le produit d'une myrtacée.

ESSENCE DE LAURIER

Les feuilles du *Laurus nobilis* donnent de 1 à 3 % d'une huile essentielle dont le poids spécifique est de 0,920 à 0,90, et le pouvoir rotatoire de — 15° à — 18° ; les baies fournissent aussi une essence ressemblant beaucoup à celle que l'on tire des feuilles, mais le rendement est inférieur à 1 %. Ces deux essences contiennent un terpène, le pinène, et du cinéol.

En 1889, Wallach (1) a reconnu, parmi les constituants de cette essence, le pinène et le cinéol. En 1899, Schimmel et Cie ont constaté, dans la même essence, la présence d'eugénol, tandis que Thoms et Molle (2) établirent en 1894 qu'elle renferme également du géraniol et une faible quantité d'acides libres (acides acétique, butyrique, valérianique), ainsi que des éthers des acides acétique, valérianique et caproïque (?). Ces auteurs ont trouvé, en outre, des traces d'un acide inconnu, fondant à 146-147°. En fractionnant 500 grammes d'essence, en dernier lieu, Schimmel et Cie y ont décelé deux autres composants : le linalol et l'éther méthylique de l'eugénol.

L'essence examinée par eux possédait les constantes suivantes : densité à 15° 0,930 ; α_D — 15°26. Une fraction de

(1) *Liebigs Annalen*, 1889, p. 95.
(2) *Arch. de Pharm.*, 1904, p. 161.

l'essence, bouillant entre 67 et 85° (pression de 4 millimètres) présentait une odeur nette de linalol. Le point d'ébullition sous pression ordinaire était situé entre 195 et 204°. La fraction passant entre 240 et 250° était caractérisée par une odeur de méthyleugénol. Cette combinaison n'a pu être isolée à l'état pur, mais l'oxydation par le permanganate de potasse de la fraction bouillant à la même température que l'éther méthylique de l'eugénol a fourni de l'acide vératrique, ce qui démontre la présence de l'éther (1).

ESSENCE DE TETRANTERA

Le fruit du *Tetranthera citrata* fournit environ 5 °/$_0$ d'une essence aromatique dont la densité est généralement d'environ 0,920, mais dont les limites sont assez étendues. Le seul élément dont la présence dans cette essence soit bien établie est le citral.

ESSENCE DE CAPARRAPI

Cette essence est fournie par un arbre de la Colombie, le *Nectandra caparrapi*, vulgairement appelé « canelo ». La couleur de l'essence de caparrapi varie du jaune pâle au rouge brun ; suivant sa teinte, elle est distinguée dans le commerce sous le qualificatif de « blanche » ou de « noire ». C'est un liquide épais, ayant une densité d'environ 0,915 à 0,935, et un pouvoir rotatoire de — 3°. Quand on l'expose à un froid prolongé, elle dépose un acide cristallisé. Il est probable que l'essence noire doit sa couleur à l'action d'une chaleur trop forte. Tapia (2) a extrait de l'essence blanche un acide de la formule $C^{15}H^{26}O^3$, qui cristallise en aiguilles blanches, fond à 84°,5, et a un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = +3°$. Outre ce corps, l'essence de caparrapi contient un alcool sesquiterpénique $C^{15}H^{26}O$, que Tapia appelle caparrapiol. Elle a une densité de 0,9146, et un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ — 18°,6 ;

(1) *Schimmel. Bulletin*, avril 1906.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1898, p. 638.

elle bout à 260° à la pression atmosphérique. En lui enlevant de l'eau au moyen d'un déshydratant, on obtient un sesquiterpène, appelé caparrapène. C'est un liquide incolore, bouillant à 240°-250°, d'une densité de 0,9019, et d'un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = -2°,2$. Il est nécessaire de poursuivre l'étude de ces composés avant de pouvoir affirmer qu'ils y sont réellement contenus. Cette essence a les mêmes emplois que le baume de copahu.

Famille des Myristicées

Dans cette famille il n'y a qu'un genre qui fournisse des huiles essentielles d'un usage un peu répandu : c'est le genre *Myristica*, qui donne les noix muscades, recouvertes d'un arille (faux arille, d'après Planchon). Cet arille est connu sous le nom de macis ; la noix muscade et le macis fournissent l'une et l'autre de l'huile essentielle par distillation.

ESSENCES DE NOIX MUSCADES ET DE MACIS

Le muscadier (*Myristica fragrans*) végète aux Molusques, il est particulièrement abondant dans les îles Banda. A une certaine époque, les Hollandais tentèrent d'empêcher que le muscadier ne fût cultivé ailleurs que dans ces îles. Mais la semence fut disséminée par l' « oiseau à muscade » qui, avalant le fruit, digérait le macis et rendait la noix intacte. Le *Myristica fragrans* a été introduit avec succès dans beaucoup d'autres contrées, comme par exemple, à Java, dans le Penang, à l'île Bourbon, à Zanzibar et dans l'île de Singapour.

Les noix muscades destinées à l'exportation sont chaulées pour les empêcher de germer et les garantir contre les insectes. Bien qu'elle soit d'une utilité douteuse, cette pratique est appréciée sur certains marchés, si bien que les muscades du Penang, les plus estimées sur le marché de

Londres et qui y arrivent sans être chaulées, sont souvent chaulées à Londres même avant d'être réexportées.

Aux produits du *Myristica fragrans* (noix, macis, essence) on substitue souvent dans le commerce ceux de diverses autres espèces, comme le muscadier du Malabar (*Myristica malabarica*) et le muscadier de la Nouvelle Guinée (*Myristica argentea*).

Essence de noix muscades. — A la distillation les muscades fournissent de 8 à 15 % d'essence volatile. La Pharmacopée anglaise, qui sanctionne l'emploi de cette essence, lui assigne une densité comprise entre 0,870 et 0,910, chiffres extrêmes ; mais, l'auteur estime qu'il faudrait écarter un peu ces limites et les fixer à 0,868 et 0,915. Elle stipule aussi que l'essence des noix muscades ne doit pas laisser de résidu cristallin quand on l'évapore au bain-marie. Cette remarque a pour but de mettre les chimistes en garde contre la présence dans l'essence de traces d'huile fixe que renferment les muscades, traces qui sont parfois entraînées mécaniquement au cours de la distillation. La présence de traces d'huile grasse présente des inconvénients quand on emploie l'essence pour aromatiser les sels volatils (sels anglais). On peut déceler l'huile grasse en évaporant l'essence, en purifiant les cristaux par des lavages répétés avec de l'alcool à froid, et en les dissolvant dans de l'alcool chaud, où ils se déposent par refroidissement. L'acide myristique ainsi isolé fond à 54°-55°. L'essence pure a un pouvoir rotatoire de + 14° à + 30°, et elle est soluble dans son volume d'alcool à 95 %.

Les propriétés chimiques de cette essence demandent à être encore étudiées, car elles donnent lieu à bien des affirmations contradictoires. Les recherches déjà anciennes de Schacht (1862), de Cloez (1864) et de Koller (1865) ont donné des résultats qui sont loin d'être concordants. Gladstone (1872) assura y avoir découvert un corps bouillant à environ 212°, auquel il assigna la formule $C^{10}H^{14}O$, et auquel il

donna le nom de myristicol. Wright (1873) affirme que les principaux constituants sont deux terpènes, mélangés d'un peu de cymène, une huile à point d'ébullition élevé ayant pour formule $C^{10}H^{13}O^2$, et une résine non volatile de la formule $C^{40}H^{56}O^5$. D'autre part. Semmler (Schimmel *Bulletin*, oct., 1890 p. 30), qui a examiné cette essence, y a trouvé la myristicine.

Essence de macis. — Une grande partie de l'essence de macis du commerce n'est que de l'essence de muscade, tirée de muscades de qualité médiocre. La véritable essence de macis est beaucoup plus chère que l'essence de muscade et en diffère par ses propriétés. Sa densité varie entre 0,910 et 0,932, et son pouvoir rotatoire est d'environ + 10°. Le rendement en essence est de 4 à 15 %. Il y a dans le commerce du macis qu'on a traité par l'alcool avant de l'expédier en Europe ; aussi son rendement en huile essentielle est-il faible. Pour ce qui est de sa composition chimique, Wallach y a découvert du pinène droit, du pinène gauche et du dipentène. Semmler (*Berichte*, 1890, p. 1805) confirme la présence dans cette essence d'environ 50 % de terpènes. L'ayant soumise à la distillation fractionnée, il a constaté que 15 % environ distillaient entre 70° et 114° à la pression de 10 millimètres ; cette fraction semblait contenir du myristicol, $C^{10}H^{16}O$. La portion bouillant à des températures plus élevées contenait un phénol, et un composé cristallisé qui se présentait sous l'aspect de fines aiguilles fondant à 30°, auquel Semmler a assigné la formule $C^{12}H^{14}O^3$ et le nom de myristicine. Ce nom n'est pas heureux, car le corps qu'il désigne n'a aucun rapport avec le glycéride de l'acide myristique connu sous le même nom et contenu dans l'huile grasse de muscade. La myristicine de Semmler est de l'oxyméthylène méthoxybutenylbenzène ayant pour formule de constitution :

$$CH^2 \langle {}^{O}_{O} \rangle C^6H^2\,(OCH^3) - C^4H^7$$

Elle occupe donc une position intermédiaire entre les aldéhydes pipéronique et apionique.

Famille des Euphorbiacées

Essence de Cascarille. — L'écorce du *Croton elutheria*, plante originaire des îles Lucayes, est généralement connue sous le nom d'écorce de cascarille ; elle donne de 1 à 3 °/₀ d'une essence aromatique. Cette essence forme un liquide brun clair, ayant une densité de 0,890 à 0,930 et un pouvoir rotatoire de + 5°. On ne connaît pas grand'chose des caractères chimiques de cette essence, mais elle contient probablement au moins un terpène et un corps oxygéné. On l'emploie dans une mesure très restreinte, à la préparation de certains parfums et de certains cordiaux. L'écorce elle-même est très aromatique et, quand on la brûle, elle dégage des vapeurs d'un parfum agréable, ce qui explique son emploi fréquent dans la fabrication de pastilles servant à faire des fumigations.

Famille des Cupulifères

La seule essence importante fournie par cette famille est celle que l'on extrait du bouleau (*Betula lenta*) ; mais, comme elle est presque identique à celle que l'on tire de la gaulthérie (*Gaultheria procumbens*) et qu'elle la remplace ordinairement dans ses applications, nous la décrirons en même temps que cette dernière (Voir plus loin).

Famille des Santalacées

ESSENCE DE BOIS DE SANTAL

L'essence de bois de Santal du commerce est obtenue par distillation du bois de *Santalum album*. Cette essence est connue sous le nom d'essence de bois de santal des Indes Orientales. L'essence de Macassar est probablement le pro-

duit du même arbre. Le *Santalum album* est originaire des parties montagneuses de l'Inde, mais il se trouve surtout dans le Maïssour, au Malabar et au Coimbatore. Il croît également sur la côte de Coromandel, dans le Madura et l'Assam. Dans la présidence de Madras et dans le Maïssour, on en fait maintenant des plantations dans des terrains appartenant au gouvernement ; des expériences de ce genre ont été faites également dans l'Australie Occidentale (où croît une autre espèce de santal), mais sans succès jusqu'à présent.

M. A. Zimmermann a publié (1) une étude sur les arbres qui fournissent les espèces de bois désignés sous le nom de Santal, et qui parfois ne sont nullement apparentés au *Santalum album*. L'arbre à santal véritable, que l'on n'a cultivé jusqu'alors qu'à Java et dans les Indes, appartient au groupe des parasites qui vivent sur les racines, et il faut tenir compte de cette particularité quand on établit des plantations. La vie parasitaire commence déjà quelques mois après la germination : les racines de *Santalum album* enfoncent de vrais suçoirs, d'abord dans les racines des herbes et des arbustes, plus tard dans celles des arbres. C'est pourquoi les jeunes arbres sont plantés chacun avec une autre plantule dans un petit panier fait de gaines de feuilles de bambou ; plus tard on les transplante de préférence en culture mixte. On commence à récolter le bois entre la 27e et la 30e année, en abattant les arbres et en coupant les grosses racines. Le bois est décortiqué, fendu et assorti ; dans ce travail on tient compte autant que possible de la coloration, car la teneur en essence est en général d'autant plus élevée que la teinte du bois est plus foncée.

Ce bois est vendu aux enchères par le gouvernement anglais. Il y en a de différentes qualités, mais elles rentrent toutes dans la classification suivante, qui est celle adoptée en dernier lieu.

(1) Schimmel, *Bulletin*, oct. 1904.

1. *Bûches de première qualité* (ou Vilayant Budh). — Elles sont exemptes de défauts et pèsent au moins 9 kilogrammes, de sorte qu'il en faut au plus 112 pour faire une tonne.

2. *Bûches de deuxième qualité* (ou China Budh). — Elles sont un peu inférieures aux précédentes et pèsent au moins 4 kg.500 ; il y en a au plus 224 à la tonne.

3. *Bûches de troisième qualité* (ou Panjam). — Elles ont de grands nœuds, des fentes et des trous, et pèsent au moins 2 kg.250. Il y en a 448 à la tonne.

4. *Bûches courtes* (ou Cholla). — Ce sont des morceaux de bois courts et exempts de défauts ; il n'y a pas de limites de poids.

5. *Chat Badala.* — Bûches portant des nœuds, des fentes et des petits trous.

6. *Bagaradad.* — Bûches pleines dont les poids et les dimensions ne sont pas limités.

Remarque. — Les bûches des qualités 5 et 6 ne sont pas rabotées et leurs bords ne sont pas arrondis.

7. *Racines* (1re qualité). — Elles pèsent au moins 6 kg.750 ; il y en a au plus 149 par tonne.

8. *Racines* (2e qualité). — Elles pèsent au moins 2 kg.250 et il y en a au plus 448 à la tonne.

9. *Racines* (3e qualité). — Elles pèsent moins de 2 kg.250.

10. *Jugpokal* (1re qualité) ou *Badala.* — Morceaux pesant au moins 3 kg.150 ; il y en a au plus 318 à la tonne.

11. *Jugpokal* (2e qualité). — Morceaux creux pesant au moins 1 kg.350.

12. *Ain Bagar.* — Morceaux pleins ou creux pesant au moins 450 grammes.

13. *Cheria* ou *grands Chilta.* — Fragments de duramen ; poids minimum 225 grammes.

14. *Ain Chilta.* — Fragments de duramen.

15. *Hatri Chilta.* — Fragments de duramen et copeaux.

16. *Milwa Chilta.* — Fragments où la proportion de duramen et d'aubier est à peu près normale.

17. *Basola Bukni.* — Petits fragments de duramen et d'aubier.

18. *Sciure* ou poudre.

Le rendement en essence est très variable ; il s'abaisse parfois jusqu'à 1,5 %, et s'élève quelquefois jusqu'à 6 %. Pour extraire l'essence, il faut râper le bois aussi finement que possible au moyen des machines spéciales que nous avons décrites, et les distiller par la vapeur à haute pression. Les distillateurs indigènes opèrent à feu nu, et obtiennent naturellement une essence de qualité très inférieure. Cette essence est très employée en médecine et en parfumerie, et l'usage en est sanctionné par la Pharmacopée anglaise. C'est une huile épaisse, ordinairement jaune pâle, parfois presque incolore, d'une odeur aromatique, *sui generis ;* sa densité varie de 0,975 à 0,980. L'auteur a eu entre les mains des échantillons purs dont le poids spécifique variait entre des limites un peu plus étendues, c'est-à-dire entre 0,973 et 0,981. Les parties qui distillent d'abord ont une densité plus faible que celles qui passent ensuite ; par conséquent, à moins que l'opération ne soit poussée jusqu'à son extrême limite, l'essence peut avoir un poids spécifique plus faible que celui qui est indiqué par la Pharmacopée anglaise. C'est ce que montrent les chiffres suivants, relatifs à trois fractions de 60 grammes environ chacune, prélevées respectivement au commencement, au milieu et à la fin de la distillation de 9 kilogrammes d'essence, distillation effectuée pour l'auteur :

Première fraction.	0,9649
Fraction du milieu	0,9758
Dernière fraction	0,9808

Le pouvoir rotatoire de cette essence ne varie guère d'un échantillon à l'autre ; il reste presque toujours compris entre — 15 et — 20°. Une partie d'essence doit se dissoudre dans 5 ou 6 volumes d'alcool à 70 %. Son point d'ébullition est également caractéristique. Distillée à la pression ordinaire, elle subit une décomposition partielle ; à la pression de 14 millimètres, l'essence pure ne distille pas au-dessous de 150° ; l'essence de bois de cèdre, qui sert sou-

vent à la falsifier, distille dans la proportion de 80 à 90 % au-dessous de cette température.

L'acétylation rend de grands services dans l'analyse de cette essence. M. Parry a été le premier à employer ce procédé (*Pharm. Journ.*, IV, p. 118). Il faut de 0,7 à 1,5 % d'hydroxyde de potassium pour saponifier les éthers de l'essence de bois de santal. Mais, après acétylation, la saponification exige environ 20 à 21 % de KOH, ce qui indique une grande proportion d'alcools. Les détails de ce procédé, et les calculs qu'il comporte, ont été donnés page 172. Les alcools libres sont généralement calculés en santalol $C^{15}H^{26}O^{2}$ (1) : leur proportion ne doit jamais s'abaisser au-dessous de 90 %. L'essence de bois de cèdre, l'essence de gurjum et l'essence de copahu donnent toutes des coefficients d'acétylation très faibles (les proportions centésimales des alcools calculés en santalol sont les suivantes pour ces trois essences : essence de cèdre, 8 à 12 ; essence de copahu, 5 à 8 ; essence de gurjum, 7 à 10).

Falsifications. — L'essence de bois de santal est l'objet de nombreuses falsifications.

M. Parry (2) a constaté que l'essence de santal des Indes Orientales est parfois falsifiée par un mélange d'essence de santal des Indes Occidentales (extraite du bois d'*Amyris balsamifera* L.) qui, on le sait, est trois fois moins chère que l'autre.

Le même auteur signale un cas de falsification par le terpinéol (3). L'essence incriminée avait les propriétés suivantes : densité à 15° 0,970 ; α_D — 14° ; santalol éthérifié

(1) Schimmel et Cie (*Bullet.*, avril 1906) calculent la teneur en santalol en partant de la formule $C^{15}H^{24}O$, reconnue plus exacte par leurs recherches. Il en résulte, pour une teneur de 90 % et au delà, une différence de 1 % à peu près en faveur de l'ancienne formule $C^{15}H^{26}O^{2}$ (*Bullet.*, avril 1903).

(2) *Pharmaceutical Journal*, 1905, p. 830. — SCHIMMEL, *Bulletin*, octobre 1906.

(3) *Chemist and Druggist*, 1906, pp. 72, 211. — SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1906.

3,5 %; teneur totale apparente en santalol 93,5 %. Elle était soluble dans 5 volumes d'alcool à 70 %. En la fractionnant plusieurs fois dans le vide, on obtint finalement une fraction qui représentait environ 5 % de l'essence employée et qui avait l'odeur caractéristique du terpinéol.

Un autre cas, dont parle M. G. Wendt [1], se rapporte à la falsification de l'essence de santal dans la préparation des capsules de santal. Non seulement les capsules examinées contenaient de l'essence falsifiée, mais leur teneur en essence était inférieure de 30 % à la quantité indiquée sur la boîte.

Enfin, Schimmel et Cie [2] ont analysé une essence qui était falsifiée avec 25 % d'huile de ricin. Cette essence était soluble dans 1 à 2 volumes et plus d'alcool à 90°, mais elle était insoluble dans un excès d'éther, de pétrole ; l'odeur de l'acide œnanthylique fut observée dans la réaction avec de l'acide nitrique. Cette dernière réaction, ainsi que les solubilités constatées, suffisaient à prouver l'identité de l'huile avec l'huile de ricin.

La distillation à la vapeur d'eau rend également de bons services dans la recherche de l'huile grasse. On soumet l'essence à une distillation lente, on détermine la quantité des résidus, leurs indices d'acidité et d'éther, de même que la solubilité dans l'alcool à 90° et dans l'éther de pétrole. L'huile de ricin se reconnaît à son insolubilité dans l'éther de pétrole, les autres huiles grasses à leur insolubilité dans l'alcool à 90 %.

Propriétés chimiques. — Chapoteaut a trouvé dans l'essence de santal (*Bull. Soc. Chim.*, XXXVII, p. 303), une aldéhyde, le santalol $C^{15}H^{24}O$, et un alcool, le santalol $C^{15}H^{26}O$; d'après lui, la proportion du premier de ces corps est supérieure à celle du second. Mais comme l'essence sur laquelle il a opéré avait un poids spécifique de 0,945, on ne

(1) *Pharm. Zeitung*, 1905, p. 898. — SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1906.
(2) SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1905.

peut pas faire fond sur ses résultats. D'après les expériences de Parry, absolument confirmées par les travaux d'Umney, de Schimmel, de Dulière et d'autres chimistes, la proportion du ou des alcools l'emporte de beaucoup sur celle des aldéhydes. Chapman (*Proc. Chem. Soc.*, CLXIV, p. 140) prétend avoir isolé le santalol $C^{15}H^{24}O$, qui serait un liquide d'un poids spécifique de 0,973 et d'un pouvoir rotatoire de — 14°,42 ; mais il ne donne pas de preuves de sa pureté.

Le santalol se trouve maintenant dans le commerce.

Un échantillon de ce produit préparé par Schimmel et Cie et étudié par l'auteur avait une densité de 0,979 et un pouvoir rotatoire de 18°. L'auteur a plus d'une fois exprimé l'opinion que le « santalol » n'est pas un corps pur, mais un « mélange de deux ou plusieurs alcools ». Cette opinion a été récemment confirmée par Schimmel et Cie, qui donnent les détails suivants sur l'étude qu'ils ont faite d'échantillons de ce corps (*Bulletin*, avril 1899, p. 38).

L'essence de bois de santal des Indes Orientales contient 94 à 98 °/₀ d'alcools, généralement désignés par l'appellation commune de santalol. Le santalol s'obtient en saponifiant l'essence, puis en la rectifiant par distillation à basse pression ou au moyen de vapeur surchauffée. Un examen comparatif récent de plusieurs échantillons a donné les résultats suivants :

Echantillon	Poids spécifique	Coefficient de saponification (pourcentage de KOH)	Point d'ébullition sous la pression de 11 millim.	Pourcentage de santalol calculé d'après la formule $C^{15}H^{26}O$
1	0,979	0,13	168-169°	98,8
2	0,980	0,63	—	100,3
3	0,979	0,80	168-170°	99,3
4	0,979	0,35	—	100,1

Comme le montrent ces chiffres, la saponification n'a été

complète dans aucun cas. Pour préparer du santalol pur, l'auteur a opéré de la manière suivante : 100 grammes d'essence de bois de santal des Indes Orientales, ayant une densité de 0, 977, un coefficient de saponification de 0,44, et contenant 94,1 % de santalol, ont été chauffés à 80° avec 100 grammes d'anhydride phtalique et 100 grammes de benzine au bain-marie pendant une heure ; les éthers ainsi formés ont été décomposés par la potasse et dissous dans un excès d'eau. La solution aqueuse a été débarrassée de ses constituants non alcooliques par agitation avec de l'éther, et décantation de la couche éthérée ; cette opération a été répétée trois fois ; les éthers ont été séparés par l'addition d'acide sulfurique dilué, ensuite ils ont été saponifiés au moyen d'une solution alcoolique de potasse, et le santalol mis en liberté a été débarrassé de la potasse et de l'alcool qu'il contenait par des lavages à l'eau. Une distillation fractionnée effectuée à la pression de 13 millimètres a donné les résultats suivants :

1. . . .	170 à 172° ;	poids spécifique	0,978 ;	pouvoir rotatoire	— 15°,22
2. . . .	172 à 172	»	0,979	»	— 18 ,0′
3. . . .	172 à 172	»	0,979	»	— 26 ,47′

Aucune de ces fractions n'était saponifiable. Le produit obtenu s'élevait à 85 % de l'essence employée. Son odeur ressemblait légèrement à celle de l'essence de bois de santal. Quoique ce produit ne contienne peut-être pas d'éthers ni d'autres éléments « non alcooliques », on ne peut aucunement le considérer comme un composé chimique défini, par la raison que son pouvoir rotatoire révèle des différences trop considérables entre les trois fractions.

Pour résoudre cette question, la fraction 1 a été soumise à une nouvelle distillation fractionnée, et l'on a obtenu une substance qui bouillait à 165° et 167° sous la pression de 13 millimètres, et qui avait une densité de 0,970 et un pouvoir rotatoire de — 7°20′. Traitée de la même façon, la fraction

3 a donné un produit dont le point de d'ébullition, beaucoup plus élevé, était de 173° sous la pression de 13 millimètres, le poids spécifique de 0,979, et le pouvoir rotatoire de — 32°,36'. Une substance qui donne à la distillation fractionnée deux produits aussi différents ne peut pas être considérée comme un composé chimique défini. Le santalol est donc un mélange de deux alcools sesquiterpéniques ; celui dont le point d'ébullition est le plus bas semble être inactif ou peut être dextrogyre, tandis que celui dont le point d'ébullition est le plus élevé est fortement lévogyre. De nouvelles recherches permettront de déterminer la composition chimique et les propriétés de ces alcools.

Détail à noter, les éthers contenus dans l'essence de bois de santal des Indes Orientales ont un point d'ébullition moins élevé (132° à 164° à la pression de 11 millimètres), que les alcools sesquiterpéniques de cette essence. Suivant toute apparence, ils contiennent d'autres constituants alcooliques que les alcools caractéristiques du santal.

Faisons remarquer encore qu'on n'a pas pu faire cristalliser l'acide santalylphtalique, même en le maintenant à une basse température pendant des semaines. Le santalylphtalate d'argent fond à 50° environ ; on ne peut le faire recristalliser qu'avec difficulté.

L'essence de bois de santal d'Australie Occidentale est le produit d'une autre espèce de santal ; on la tire principalement, sinon exclusivement, du bois du *Santalum cygnorum*. On trouve plusieurs autres espèces de santal dans l'Australie Occidentale, mais elles sont beaucoup moins communes que le *Santalum cygnorum*, qui est le seul que l'on emploie en quantités notables à la distillation. Le santalum cygnorum occupe une place importante dans le commerce des bois de l'Australie Occidentale. En général, il a 3m.60 à 6 mètres de haut et 0m.15 à 0m.25 de diamètre ; il est très branchu et large au sommet ; son tronc pèse de 50 à

300 kilogrammes. Il est assez répandu dans tout l'intérieur de la colonie, à l'exception de l'extrême sud-ouest. Il croît assez abondamment dans les sols sablonneux et même tout à fait stériles, où l'on ne pourrait trouver ni un brin d'herbe ni une goutte d'eau. La plus grande partie du bois du *Santalum cygnorum* est expédiée en Chine ; cependant on a établi dans la colonie une ou deux distilleries. M. Parry a examiné plusieurs échantillons d'essence provenant soit du *Santalum cygnorum* seul, soit de cette espèce mélangée avec d'autres ; ces échantillons, qu'il devait à l'obligeance de M. Samuel Lambert, lui ont donné les résultats suivants :

Echantillon	Poids spécifique	KOH employé à la saponification des éthers	Absorption d'iode
1	0,9650	1,46	200,0
2	0,9644	1,15	204,5
3	0,9632	1,66	198,2
4	0,9643	1,35	197,6

On n'a trouvé qu'environ 78 % de santalol dans ces essences, tandis qu'il y en a 90 % dans l'essence des Indes Orientales.

Dans l'Australie méridionale, on distille le *Santalum preissianum,* mais il fournit une essence toute différente de l'essence de bois de santal ordinaire. L'essence de *Santalum preissianum* a une densité d'environ 1,02 et se solidifie par le refroidissement.

Berkenheim a isolé de cette essence un alcool solide ayant pour formule $C^{15}H^{24}O$, fondant à 101°-102°, et donnant des éthers cristallisés (*Journal chim. Soc.*, 1893, II, 666).

L'essence de bois de santal des Antilles est le produit d'un arbre du Vénézuela que l'on a reconnu appartenir à la famille des Rutacées ; comme cette essence se rapproche beaucoup des véritables essences de bois de santal, il ne

sera pas hors de propos d'en donner ici la description. Son poids spécifique est plus faible que celui de la véritable essence de santal, et elle est bien moins soluble dans l'alcool. Elle est dextrogyre, et contient une proportion beaucoup moindre d'alcools que l'essence de *Santalum album.*

Quatre échantillons de ce produit ont donné les chiffres suivants :

Echantillon	Poids spécifique	Solubilité dans l'alcool à 70 °/₀	Pouvoir rotatoire	Alcools calculés en santalol °/₀
1	0,962	1 partie dans 80 parties d'alcool	—	42
2	0,966	1 partie dans 85 parties d'alcool	+ 25°,30′	50,5
3	0,953	Insoluble dans 80 parties d'alcool	+ 8	30,1
4	0,963	Insoluble dans 80 parties d'alcool	+ 30 ,20′	32,1
5	0,962	Insoluble dans 80 parties d'alcool	+ 25 ,75′	—

M. E.-M. Holmes a examiné récemment la plante qui fournit cette essence, et l'a appelée *Schimmelia oleifera* d'après la maison de Leipzig bien connue qui lui en a procuré des spécimens ; mais Urban a prouvé d'une façon péremptoire que cette plante appartient au genre Amyris et lui a donné le nom d'*Amyris balsamifera.*

L'essence de bois de santal d'Afrique est le produit d'un arbre d'origine inconnue. Cette essence a une densité d'environ 0,965. Elle paraît ressembler un peu à l'essence des Antilles, mais elle demande à être encore étudiée. L'essence de bois de santal des îles Fiji est le produit du bois du *Santalum Yasi.* Umney a extrait de ce bois 6,25 °/₀ d'une essence dont la densité est de 0,9768. Elle a un pouvoir rotatoire de — 25° 50′.

Les valeurs comparatives des essences de bois de santal commerciales sont approximativement les suivantes :

Essence des Indes Orientales : 15 shillings la livre anglaise (environ 33 francs le kilog.).

Essence de l'Australie Occidentale : 8 à 12 shillings (de 17 à 26 francs le kilog.).

Essence de Macassar : 11 à 12 shillings (de 24 à 26 francs le kilog.).

Essence des Antilles : 6 à 7 shillings (de 13 à 16 francs le kilog.).

Essence d'Afrique : 5 à 6 shillings (de 11 à 13 francs le kilog.).

Famille des Aristoloches

Les essences produites par cette famille de plantes ne sont pas très importantes, et jusqu'à présent on n'en connait que peu.

ESSENCE D'ASARUM

L'essence d'Asarum ou essence de serpentaire ordinaire d'Europe est obtenue par la distillation de la racine de l'*Asarum europæum*, qui fournit environ 1 °/₀ d'une essence brun-clair épaisse, d'une odeur suave et aromatique. La densité de cette essence varie de 1,05 à 1,07. D'après Petersen, elle dépose par la congélation des cristaux d'asarol. Elle contient aussi du pinène et du méthyleugénol, et peut-être du méthylisoeugénol. La plante entière a été soumise à la distillation par Zeller, qui a obtenu environ 0,2 °/₀ d'une essence qui ne contenait pas trace d'asarol.

L'*essence de serpentaire du Canada* est un produit analogue, provenant de la racine de l'*Asarum canadense.* Cette racine donne de 3 à 5 °/₀ d'une essence ayant une forte odeur aromatique et une densité de 0,930 à 0,960. D'après Pomer, cette essence contient un terpène, qu'il a appelé asarène, mais ce prétendu terpène est probablement un mélange de pinène, d'asarol et de ses éthers acétique et valérianique. Elle contient aussi un peu de méthyleugénol. Petersen a confirmé la présence du pinène dans cette essence.

L'*essence de serpentaire de Virginie* est le produit de la distillation de l'*Aristolochia serpentaria* prise tout entière. C'est une essence d'un poids spécifique d'environ 0,990 ;

d'après Schimmel, elle contient du bornéol. Elle possède une odeur qui rappelle la valériane et le camphre. La racine de l'*Aristolochia clematitis* fournit aussi une essence d'une densité d'environ 0,910, mais dont la composition n'est pas bien connue.

2. — GAMOPÉTALES

Famille des Labiées.

Peu de familles fournissent autant de plantes riches en huiles essentielles de valeur que celle des Labiées. Les plus importantes de ces essences sont celles de lavande, de menthe poivrée, de romarin, de patchouli, de pouliot, d'aspic et de thym.

ESSENCE DE LAVANDE

La lavande (*Lavandula vera* D. C., *Lavandula officinalis*) est originaire de Perse, des Canaries, de la Barbarie et du midi de l'Europe. La finesse de son parfum l'avait fait rechercher dès le Moyen Age comme plante d'agrément. Vers l'année 1371, la duchesse de Bourgogne d'alors, qui affectionnait tout particulièrement le parfum de la lavande, fit planter dans les jardins du château de Rouvres quelques pieds de cette plante qu'elle avait payés fort cher. Elle essaya en même temps de reproduire la plante par semis, et elle finit par obtenir d'excellents résultats. La lavande vient spontanément sur les versants rocheux des Alpes provençales dauphinoises ; on la trouve également au Piémont, en Suisse, dans les montagnes de la Ligurie et de l'Etrurie, ainsi que dans plusieurs autres régions. Il y a peu de plantes qui soient susceptibles d'être améliorées par la culture au même degré que la lavande. C'est en Angleterre que celle-ci atteint son maximum de perfectionnement et de richesse en parfum ; c'est dans ce pays qu'on obtient l'essence de lavande la plus fine du monde. Les principales plantations de lavande se

trouvent dans les environs de Mitcham, d'Ampthile, de Hitchin et de Cantorbéry.

On a essayé dans le midi de la France de créer des plantations de lavande avec des plants importés d'Angleterre; mais ces plants sont revenus rapidement à leur nature primitive, et l'essence de lavande dite anglaise n'a pu, jusqu'à présent, être produite qu'en Angleterre.

Une grande partie de l'essence de lavande la plus fine est obtenue par distillation à feu nu. Si l'on a soin d'éviter les coups de feu dans l'alambic, ce procédé fournit d'excellents résultats. En Angleterre, la hauteur de la cucurbite où l'on met les fleurs de lavande est généralement très faible par rapport à son diamètre, pour permettre à l'essence de passer rapidement, un contact prolongé avec la chaleur pouvant en altérer le parfum. Quand on distille à feu nu, il est d'usage de mettre les fleurs dans un panier à fleurs suspendu dans l'alambic; ce panier est fait de cuivre en feuille; toute la surface en est percée de trous, afin que la vapeur d'eau puisse circuler librement (voir *fig.* 9). Ce panier porte une charge de fleurs considérable, et on le déplace au moyen d'une chaîne à contrepoids. Il doit être à environ 25 millimètres du fond et des parois latérales de l'alambic, et reposer sur des supports en cuivre. A chaque charge, on met assez d'eau pour en recouvrir le panier. La partie la plus fine de l'essence est celle qui se condense pendant la première demi-heure ou la première heure de la distillation; le reste est recueilli à part. La rectification rend l'essence de lavande incolore, mais n'en améliore pas la qualité. Quand elle est nouvellement distillée, elle possède une légère odeur herbacée qui disparaît bientôt, et si l'on garde l'essence dans un endroit frais et obscur, elle s'améliore pendant plusieurs années: c'est comme une maturation, et les essences ayant ainsi mûri sont souvent vendues à des prix très élevés, suivant l'époque de leur préparation.

Mais il arrive un moment où elles s'altèrent, à moins qu'on n'y ajoute 10 % d'alcool.

La principale différence qu'il y ait entre les essences de lavande anglaise et française réside dans le fait que la première ne contient que 7 à 10 % environ d'éthers, calculés en acétate de linalyle, tandis que la dernière en contient jusqu'à 40 % et même plus. Schimmel et Cie ont fait de grands efforts pour faire adopter cette teneur en éthers comme base de l'évaluation du prix de l'essence. Ils affirment la supériorité de l'essence française sur l'essence anglaise, et vont jusqu'à dire que celle-ci ne peut pas rivaliser avec celle-là. M. Parry, d'accord avec la plupart des spécialistes, est d'un avis contraire, et estime qu'on ne peut pas faire de comparaison entre ces deux essences en se basant uniquement sur les proportions d'éthers qu'elles contiennent. Il faut considerer, en effet, que l'acétate de linalyle n'est pas le seul élément odorant de l'essence de lavande ; il est tellement modifié par la présence d'autres constituants qu'on peut regarder ceux-ci comme concourant au même titre que cet élément à la formation si complexe de l'essence. L'acétate de linalyle pur a une odeur marquée de bergamote, il peut être considéré comme l'élément caractéristique de l'essence de bergamote. Le fait que l'essence anglaise se vend 6 à 10 fois plus cher que l'essence française est assez éloquent par lui-même. Toutefois, lorsqu'il s'agit de comparer des essences provenant de plantes de la même région, il peut être utile de déterminer leur teneur en éthers. Les essences produites dans le midi de la France sont d'autant meilleures que les plantes d'où on les extrait poussent à de plus grandes altitudes et, d'après Schimmel et Cie, les qualités les plus fines proviennent des hautes vallées des Alpes savoyardes : elles contiennent 44 % d'éthers. Les huiles fines, donnant 38 à 40 % d'éthers, proviennent généralement des départements des Alpes-Maritimes et des Basses-Alpes, qui confinent à la frontière italienne. On tire des essences moins

fines, mais encore excellentes, des départements du Gard, de la Drôme et de l'Hérault.

Propriétés physiques et chimiques. — L'essence de lavande est jaune pâle : elle a une densité de 0,885 à 0,900, et un pouvoir rotatoire de — 5° à — 10°. La Pharmacopée anglaise exige que sa densité soit de au moins 0,885, et que l'essence soit soluble dans 3 volumes d'alcool à 70 %. Avant de procéder à l'analyse chimique d'une essence de lavande, il faut s'assurer de sa provenance. Les essences anglaises ne donnent pas, pour les éthers calculés en acétate de linalyle, de chiffre inférieur à 7 ni supérieur à 10, tandis que les essences françaises donnent de 28 à 44 % d'acétate de linalyle. Ce fait est extrêmement important quand il s'agit de distinguer entre des essences de lavande anglaises et des essences mélangées.

Semmler et Tiemann (*Berichte*, xxv, p. 1180) ont montré que l'essence de lavande contient des traces d'un terpène, le limonène, un sesquiterpène, un alcool et son éther acétique, qu'ils ont appelé lavandol. Bertram et Walbaum ont montré que cet alcool était en réalité du linalol. Schimmel et Cie ont décelé dans l'essence de lavande des traces de pinène et de géraniol ; le dernier de ces corps s'y trouvait probablement à l'état d'éthers. Hirschsohn y a aussi découvert des traces de cinéol. Les principales différences qu'il y ait entre l'essence anglaise et l'essence française consistent en ce que, comme nous l'avons déjà dit, leurs teneurs en éthers ne sont pas les mêmes, et en ce que l'essence anglaise contient une quantité appréciable de cinéol, tandis que l'essence française n'en contient que des traces (l'essence d'aspic est également riche en cinéol). D'après Duyk, l'essence de lavande renferme du bornéol et des éthers de cet alcool. Bouchardat y a trouvé des traces de camphène droit. On y peut déceler aussi des traces d'un stéaroptène.

Il y a très peu d'essences qui aient autant de vogue comme parfum que l'essence de lavande ; on en consomme

des quantités énormes sous forme d'eau de lavande; c'est à l'état dilué que les essences fines ont l'odeur la plus délicate. Le prix des essences françaises varie de 14 à 28 francs le kilogramme environ, suivant la qualité; celui de l'essence anglaise est d'environ 130 francs le kilogramme.

Falsifications. — Comme toutes les essences d'un prix un peu élevé, l'essence de lavande est souvent falsifiée. On insinue même que la falsification se pratique sur les lieux de production, principalement avec les essences d'aspic et de térébenthine, et avec l'alcool dénaturé. Tantôt on ajoute directement l'essence d'aspic à l'essence de lavande pure, tantôt on falsifie ce produit au cours de la fabrication en distillant ensemble des fleurs d'aspic et de lavande. Cette pratique serait surtout en honneur dans les régions peu élevées où l'aspic et la lavande croissent simultanément. Pour atténuer l'odeur de camphre due à l'essence d'aspic, on lave les essences avec de l'eau.

D'autres fois, l'essence de lavande est falsifiée avec de l'essence de sauge espagnole qu'on peut se procurer à bon compte ; on lui donne la solubilité voulue par une addition d'essence d'aspic et on rétablit le bouquet par quelques gouttes d'acétate d'amyle.

Presque toutes les essences de lavande qui contiennent moins de 33 °/₀ d'éthers sont falsifiées. Il y a des exceptions à cette règle, mais elles sont rares. Ainsi, par exemple, les essences de la rive gauche du Var sont très estimées des acheteurs quoiqu'elles ne contiennent que 28 à 30 °/₀ d'éthers. Ces essences se distinguent par leur faible densité et par leur pouvoir rotatoire élevé ; leur solubilité est normale.

Nous donnons ci-dessous les propriétés d'une série d'essences de lavande falsifiées, qui ont été analysées au laboratoire de MM. Schimmel et Cie [1]. Pour plus de clarté, ces essences sont groupées en un tableau, ce qui permet de

[1] Schimmel, *Bulletin*, avril 1905.

	Densité à 15°	Pouvoir rotatoire	Teneur en éthers	Solubilité dans l'alcool à 70 °/₀
Essence de lavande pure	0,882 à 0,895	— 3° à — 9°	30 à 40 °/₀ et plus d'acétate de linalyle.	Soluble dans 2 à 3 volumes et plus ; éventuellement légère opalescence (1).
Essence de térébenthine	0.865 à 0,876	Américaine dextrogyre ; française lévogyre	Toutes ces essences n'ont que de faibles indices de saponification.	Insoluble
Essence d'aspic . . .	0,905 à 0,915	Dextrogyre		Soluble dans 1,5 à 3 volumes et plus.
Essence de lavande espagnole	Plus de 0,90	Le plus souvent faiblement lévogyre.		Soluble dans 1 à 2 volumes et plus.
Essence de romarin . .	0,900 à 0,920	Dextrogyre.		Insoluble

(1) Ce cas s'applique spécialement aux essences riches en éthers.

rapprocher les essences de même nature. Les modifications produites par chacun des produits ajoutés ressortent ainsi très nettement. Pour procéder avec méthode, nous indiquerons d'abord les propriétés de l'essence de lavande pure, ainsi que celles des essences qui ont servi à la falsifier.

L'essence de térébenthine diminue la densité et la solubilité ; en outre, le pouvoir rotatoire est modifié : il est augmenté par l'essence de térébenthine française qui est lévogyre (α_D — 20° à — 40°), et il est diminué par l'essence américaine qui est dextrogyre (α_D jusqu'à + 15°). (Voir essence 1 dans le tableau suivant).

L'essence d'aspic augmente la densité et diminue le pouvoir rotatoire ; la solubilité n'est pas modifiée (Voir essences 4 à 8).

L'essence de lavande espagnole se comporte comme l'essence d'aspic, mais elle diminue moins fortement le pouvoir rotatoire (Voir essences 9 à 12).

L'essence de romarin détermine des modifications semblables à celles de l'essence d'aspic ; en outre, elle diminue la solubilité de l'essence de lavande (Voir essences 13 à 15).

L'addition de l'une quelconque de ces essences diminue considérablement la teneur de l'essence de lavande en éthers.

Parmi les essences examinées, il y en a qui sont falsifiées par l'addition simultanée de plusieurs des produits ci-dessus (Voir essences 2, 3, 16, 17).

Un examen plus approfondi des essences n°s 11 et 12 montra que certaines falsifications sont exécutées avec une parfaite connaissance du métier. Cette analyse montra, en effet, que, outre l'essence de lavande espagnole, on ajoute du succinate d'éthyle pour masquer l'addition de cette essence en augmentant l'indice d'éther.

Essences de lavande falsifiées

	Densité à 15	α_D	Acétate de linalyle	Solubilité dans l'alcool à 70 °/₀
1	0,8761	— 0°12	11,18	Insoluble
2	0,8853	— 9°47	21,58	Insoluble
3	0,8922	— 8°58	16,47	Insoluble
4	0,8924	— 1°5	21,81	Soluble dans 2,5 vol. et plus
5	0,9015	— 2°18	15,14	» 2,7 »
6	0,8937	— 2°34	24.11	» 2,7 »
7	0,8960	— 3°1	22,52	» 2,5 »
8	0,8952	— 3°2	21,15	» 2,4 »
9	0,8963	— 5°0	18,49	» 2,9 »
10	0,8915	— 5°7	24,39	» 2,2 »
11	0,9022	— 5°24	28,15	» 2,6 »
12	0,9011	— 5°43	30,19	» 2,3 »
13	0,8992	— 0°57	14,44	Insoluble
14	0,8947	— 3°33	20,76	Soluble dans 2,5 vol. et plus, avec opalescence.
15	0,8918	— 3°11	26,39	Soluble dans 2,6 vol. et plus ; la solution diluée devient opalescente.
16	0,8975	— 6°39	25,34	Soluble dans 2,6 vol., en diluant forte opalescence.
17	0,9041	— 4°36	10,78	Trouble. Soluble dans 8,10 volumes.
18 (1)	0,9073	— 6°20	30,72	Soluble dans 1,9 vol. et plus. La solution diluée est fortement opalescente.

(1) On n'a pu déceler dans cette essence aucune des substances mentionnées plus haut, servant habituellement à la falsification ; un examen plus approfondi révéla bien une addition de 20 °/₀ de résine, qui restait dans le ballon après distillation à la vapeur d'eau. Le distillat obtenu était une essence de lavande normale dont la teneur en éther était de 3 °/₀.

L'acide succinique a été décelé de la manière suivante : 10 grammes de l'essence à examiner furent saponifiés au bain-marie pendant 1 heure ; puis le contenu du ballon fut versé dans une capsule de porcelaine, et la majeure partie de l'alcool évaporée. Le liquide fut ensuite lavé avec environ

100 centimètres cubes d'eau, dans une fiole à décantation, les parties huileuses séparées par agitation avec de l'éther, et la solution aqueuse versée de nouveau dans la capsule de porcelaine et fortement concentrée au bain-marie. Après refroidissement, la solution alcaline fut acidifiée par l'acide sulfurique, et les acides organiques ainsi mis en liberté furent extraits par l'éther. La solution éthérée fut évaporée dans une capsule. Pour éliminer les acides volatils (acide acétique) du résidu, celui-ci fut chauffé encore pendant quelque temps au bain-marie, puis fortement refroidi et lavé par décantation avec de l'éther. Il resta un résidu insoluble, finement cristallisé. En le faisant recristalliser dans l'alcool, on obtint des cristaux blancs fondant à 184-185° que l'on reconnut être de l'acide succinique. Pour l'identifier de façon plus certaine, on l'a extrait d'une plus grande quantité de l'essence, et on l'a caractérisé par son anhydride, obtenu par sublimation de l'acide. (Ce procédé est plus sûr que le procédé par les sels de baryum préconisé autrefois). Une contre-expérience faite avec de l'acide succinique pur donna le même résultat. Dans les deux cas on obtint un sublimé entrant en fusion à environ 115° ; un mélange des deux sublimés présentait le même point de fusion.

Pour s'assurer s'il s'agissait là encore d'éther éthylique de l'acide succinique, on a saponifié environ 200 grammes d'essence par agitation avec de la potasse aqueuse (environ 66 $^0/_0$). La saponification étant terminée, le liquide épais, huileux, fut additionné d'eau, et le mélange fortement agité dans un entonnoir à décantation. La solution alcaline fut alors séparée de l'essence et fractionnée avec soin. On obtint ainsi plusieurs centimètres cubes d'un distillat à 80°, qui fut reconnu comme étant de l'alcool éthylique.

Cette falsification par l'éther succinique est une des plus raffinées, car on ne se doute pas d'une augmentation artificielle de l'indice d'éther, qui est très faible dans les deux essences.

Action de l'hybridation sur les essences de lavande et d'aspic. — Dans un travail sur l'influence exercée par des croisements de la lavande et de l'aspic sur les huiles essentielles de ces plantes, M. A. Birkenstock [1] traite aussi de la question des éthers. Il partage d'ailleurs l'opinion de MM. Schimmel et Cie, déjà rapportée plus haut, à savoir que la teneur en éthers a une grande importance pour l'appréciation de l'essence de lavande, et que la classification des diverses qualités d'après leur teneur en acétate de linalyle constitue en général une base équitable. Mais, il a observé qu'on rencontre aussi de bonnes essences de lavande qui ne contiennent que 20 à 30 % d'éther. On rencontre ces essences dans les Alpes de la frontière franco-italienne et leur production (environ 5 000 kilogrammes) est assez importante pour qu'on doive tenir compte de leurs propriétés. Elles se distinguent par la grande finesse de leur bouquet, mais elles manquent de « corps ». Leur teneur en linalol gauche est d'environ 50 %, donc normale ; leur teneur en éthers n'est que de 20-30 %, comme nous venons de le dire ; elles se caractérisent en outre par leur faible densité (0,878 à 0,882) et leur forte déviation à gauche (— 8° à — 9) ; enfin, elles sont très solubles dans l'alcool (10 à 12 vol. d'alcool à 62°).

Les variétés intermédiaires entre la lavande et l'aspic font exception à la règle. Lorsque la lavande végète au-dessous de 700 à 800 mètres d'altitude, elle se croise avec l'aspic, elle « s'aspique ». Les hybrides qui en résultent sont connus des distillateurs sous les noms de *lavandin* ou *spigoure* et offrent, suivant les conditions d'altitude et de sol, tous les degrés possibles de transition entre la lavande et l'aspic.

Les différences morphologiques entre la lavande et l'aspic sont les suivantes : la lavande a la tige non ramifiée, d'une longueur dépassant rarement 40 centimètres ; les

[1] *Moniteur Quesneville*, mai 1906. — SCHIMMEL, *Bulletin*, octobre 1906.

fleurs sont d'un bleu violet, munies de bractées scarieuses, cordiformes et mucronées, plus courtes que le calice bleuâtre.

L'aspic est plus grand que la lavande. Sa tige a souvent plusieurs ramifications et atteint une hauteur allant jusqu'à 80 et 90 centimètres. Les bractées sont linéaires et de longueur égale au calice, lequel n'est pas bleuâtre mais blanchâtre.

L'effet du croisement se fait sentir aussi dans les propriétés des essences, qui se comportent absolument comme des mélanges d'essence de lavande et d'aspic. De même que sur les plantes, M. Birkenstock a pu suivre sur toute une série d'essences authentiquement pures le même passage du type aspic vrai au type lavande vraie. Il a trouvé que pour la lavande non seulement la teneur en éthers et en alcools va en augmentant, mais qu'il se produit peu à peu un échange de proportions du bornéol au linalol et au géraniol ; tandis que dans l'essence d'aspic, le bornéol domine, il diminue à mesure qu'on se rapproche de la lavande, à l'opposé du linalol et du géraniol. Nous indiquons ici les propriétés de deux essences de lavandin caractéristiques :

1° Densité à 15° 0,9027 ; $\alpha_D = -0°43$; teneur en éthers 6,23 %, en alcools ($C^{10}H^{18}O$) 34,8 % ; solubles dans 3 volumes d'alcool à 65 %.

2° Densité à 15° 0,8995, $\alpha_D = -1°,35$; teneur en éthers 9,12 %, en alcools 36,5 % ; solubles dans 3 volumes d'alcool à 65 %.

Nous avons analysé brièvement les développements donnés par M. Birkenstock, car ce sujet, qui n'a jamais été traité, présente un intérêt tout particulier. Mais, l'essence de lavandin ne constitue pas une exception à la théorie des éthers établie pour l'essence de lavande, car il ne s'agit plus ici de l'essence de lavande proprement dite, mais de celle d'un hybride, et comme il est indifférent pour le

commerce qu'on ait affaire à une essence de lavande coupée d'essence d'aspic, ou bien à une essence d'ailleurs pure, mais qui se comporte exactement comme ce mélange.

Plusieurs autres espèces de lavande donnent des essences qui ont été examinées superficiellement (sans compter l'essence d'aspic — qui est le produit de *Lavandula spica*). L'essence de la *Lavanadula pedunculata* a un poids spécifique de 0,939 et un pouvoir rotatoire de —45°. Elle contient près de 40 °/₀ d'éthers, et en outre du cinéol et peut-être de la thuyone. L'essence de *Lavandula stœchas* (le « romarin sacré des Espagnols) ressemble plus au romarin qu'à la lavande pour l'odeur. Son poids spécifique est d'environ 0,940. L'essence de *Lavandula dentata*, d'un poids spécifique de 0,926, ressemble également au romarin, et possède une forte odeur camphrée. Charabot (*Bull. soc. Chim.* XVII, p. 378) rend compte de l'étude qu'il a faite d'un échantillon d'essence de lavande d'Espagne, sans indiquer la plante qui l'avait fourni. Il y a trouvé beaucoup de linalol libre, mais seulement 3 °/₀ d'éthers. Il y a également constaté la présence du bornéol.

ASPIC (ESSENCE D')

L'aspic (*Lavandula spica* DC) végète dans les mêmes endroits que la lavande vraie ; comme celle-ci, il sert à l'extraction de l'essence. L'essence d'aspic a une grande ressemblance avec celle de lavande ; mais quelque soin qu'on prenne pour le triage et la distillation de la plante, l'essence d'aspic n'a jamais une finesse comparable à celle de la lavande. Le rendement de l'aspic frais varie de 0,45 à 1 °/₀.

Propriétés. — L'essence d'aspic constitue un liquide pâle, très fluide, s'épaississant rapidement à l'air, presque incolore au début, brunissant dans la suite, d'une odeur aromatique pénétrante, rappelant un peu la lavande et le romarin ; elle a une réaction neutre. Sa densité varie de 0,905

à 0,915. Elle est soluble dans trois fois son volume d'alcool à 70 %; ou dans 6 volumes d'alcool à 65 %; c'est là un caractère important, car il suffit de très petites quantités d'essence de térébenthine, substance qui sert généralement à la falsifier, pour en diminuer la solubilité. Comme l'essence d'aspic contient une grande proportion d'alcools libres, il est important de les doser. Par le procédé de l'acétylation, on trouve de 30 à 40 % d'alcool calculé en linalol. MM. Schimmel et Cie conseillent de distiller un dixième de l'essence et de déterminer le pouvoir rotatoire de la portion distillée. Quatre échantillons de pureté certaine ont donné les résultats suivants :

Poids spécifique	Pouvoir rotatoire de l'essence	Pouvoir rotatoire du premier dixième distillé
0,916	+ 7°7'	+ 7°11'
0,915	+ 7°3'	+ 5°10'
0,914	+ 5°	+ 7°11'
0,918	+ 5°30'	+ 6° 7'

Une quantité quelque peu considérable d'essence de térébenthine française ajoutée à l'essence d'aspic rendrait lévogyre la première portion distillée. Pour que les résultats soient comparatifs, on se sert de l'appareil à boucles de Ladenburg, représenté par la figure 37. La boucle inférieure doit en être d'une contenance de 125 centimètres cubes; on y met 50 centimètres cubes d'essence, et on distille 5 centimètres cubes.

Il ne suffit pas de déterminer le poids spécifique de l'essence, son pouvoir rotatoire et le pouvoir rotatoire du premier dixième distillé, et de doser les alcools libres : il faut encore faire une saponification. La saponification de l'essence d'aspic pure ne demande presque pas de potasse, car elle est presque exempte d'éthers, contrairement à ce qui a lieu pour l'essence de lavande.

L'essence d'aspic est très employée en parfumerie et dans la fabrication de certaines laques pour porcelaine fine. Elle sert également à falsifier l'essence de lavande, ainsi que nous l'avons fait observer plus haut.

M. Birkenstock [1], dans son travail sur l'influence des croisements entre la lavande et l'aspic sur la nature de leurs huiles essentielles, traite aussi des différences qui existent entre les essences pures d'aspic tirées de plantes croissant dans des régions différentes. Il en distingue les groupes de l'Ardèche, de l'Hérault, de la Drôme, du Gard, des Basses-Alpes, du Var et des Alpes-Maritimes. Le premier groupe représente, d'après M. Birkenstock, le type proprement dit d'aspic et donne une essence qui possède les propriétés suivantes : Densité à 15° 0,918 à 0,921 ; α_D + 7°,48 à 9°,36 ; α_D du premier dixième distillat + 8 à + 10° ; teneur en éthers 4 à 5 % ; teneur en alcools 21 % ; soluble dans 3 parties d'alcool à 60°. Les autres groupes forment des degrés intermédiaires. La densité et la déviation deviennent donc plus faibles, tandis que la teneur en alcools et la solubilité augmentent ; en outre, les alcools se modifient en ce sens que, dans le type de l'Ardèche, le bornéol prédomine fortement, tandis que dans le type du Var il est de plus en plus remplacé par le linalol et le géraniol. La déviation à gauche de l'essence décrite en dernier lieu est à noter. M. Birkenstock considère ces essences comme encore normales jusqu'à — 1°,10, à la condition que le premier dixième du distillat soit dextrogyre.

Les développements ci-dessus, ajoutent MM. Schimmel, ne concordent que partiellement avec les observations faites jusqu'ici, d'après lesquelles l'essence pure d'aspic a les constantes suivantes : Densité à 15° 0,905 à 0,915 ; angle rotatoire droit, angle rotatoire du premier dixième du distillat également droit. Une étude approfondie de cette question sera encore nécessaire pour l'élucider.

[1] *Monit. scient. Quesneville*, mai 1906.

Dans un travail sur la même essence, Umney [1], arrive à peu près aux mêmes conclusions que MM. Schimmel et C[ie]. L'auteur constate que l'on se sert pour la falsification de l'essence d'aspic, d'huile de romarin de Dalmatie de qualité inférieure, laquelle possède la même densité et la même rotation que l'essence d'aspic ; mais, d'après ses recherches, elle ne renferme que 16 % d'alcool, tandis que l'essence d'aspic pure en accuse au moins 30 à 40 % ; de plus, l'essence de romarin exige pour se dissoudre plus de 10 volumes d'alcool à 70° ; des mélanges à parties égales d'essence d'aspic pure et d'essence de romarin de Dalmatie ressemblent, sous tous les rapports aux essences falsifiées qui existent actuellement dans le commerce.

Nos connaissances sur les propriétés chimiques de l'essence d'aspic sont dues principalement à Bouchardat, qui a montré, en 1888, qu'elle contient du pinène et du cinéol (eucalyptol). Plus tard, il y décela la présence du camphre, du linalol, du bornéol et du camphène. Il s'y trouve également du terpinéol et du géraniol en petites quantités. Elle contient aussi probablement un sesquiterpène, mais la présence n'en est pas encore bien établie. La ressemblance du parfum de cette essence avec ceux des essences de lavande et de romarin s'explique facilement, lorsque l'on considère que ses principaux constituants sont du cinéol, du bornéol, du linalol et du camphre. Le linalol est un élément important de l'essence de lavande ; l'essence de romarin renferme du cinéol, du bornéol et de l'huile de camphre.

ESSENCE DE ROMARIN

Origine. — Le romarin (*Rosmarinus officinalis* L.) est originaire du sud de l'Europe. Ses tiges, hautes jusqu'à 2 mètres et épaisses de plusieurs centimètres, sont dressées, mais toujours tordues, dépassant en hauteur la plupart des

(1) Schimmel, *Bulletin*, avril 1904, p. 14.

autres Labiées, en tout cas toutes celles de l'Europe. A Menton et à Nice on ne saurait dire laquelle des deux espèces, du thym ou du romarin, est la plus commune ; à Grasse, c'est le premier qui est le plus vulgaire, quoique le romarin soit plus en vue que l'humble thym. Dans certains endroits les tiges du romarin sont attaquées par une espèce de genre cuscute.

Les huiles de quatre Labiées (lavande, aspic, thym, romarin) forment pour l'industrie de Grasse un article d'exportation considérable. Comme les plantes qui les fournissent sont vivaces, elles n'ont besoin d'aucune culture, attendu que les sommités fleuries qui servent à la distillation se reproduisent sans cesse. Les distillateurs passent des contrats avec les communes de leur voisinage et arrivent de cette manière à étendre leur exploitation sur une grande partie de la contrée. Généralement ce sont les campagnards eux-mêmes qui se chargent de faire les distillations sur lieu et place, dans des appareils de construction primitive ; ils vont ensuite remettre à Grasse les produits de leur distillation. C'est là un usage qui dure depuis des siècles. Il est naturel qu'en procédant ainsi, on parvienne à obtenir les huiles essentielles dans les meilleures conditions possibles d'économie et de bon marché. Peut-être, au moyen d'une culture en règle et d'une exploitation ménagée, arriverait-on à réaliser de grands progrès.

Après le midi de la France, ce sont les îles de la Dalmatie qui produisent le plus d'essence de romarin. La majeure partie de la production dalmate est expédiée à Trieste et de là sur les marchés de l'Europe centrale ; elle est généralement connue dans le commerce sous le nom d'essence de romarin d'Italie.

En Angleterre et dans le midi de la France, on distille le romarin aussitôt que possible après la récolte, et de la même manière que les fleurs de lavande. On a soin d'éliminer les parties ligneuses de la plante, qui non seulement occupent

une place inutile dans l'alambic, mais encore communiquent à l'essence une odeur désagréable.

La meilleure essence est celle qui distille pendant la première heure de l'opération. L'essence française la plus fine vient des départements du Gard et de l'Hérault, et des départements voisins.

La production des îles de la Dalmatie est assez irrégulière et d'après Schimmel et Cie, cela tient à ce que les plantations de romarin appartiennent aux municipalités qui les louent aux paysans et aux distillateurs, tout en se réservant le droit de régler les conditions de la cueillette. Celle-ci se fait suivant une alternance régulière : l'année où a lieu la principale récolte est suivie de deux années de récoltes très peu abondantes. Les plantes les plus productives croissent dans l'île de Solta, mais la culture de la vigne, qui est très prospère, y a presque complètement remplacé celle du romarin. On en cultive un peu dans l'île de Lissa, mais la plus grande partie vient de Lésina. La production totale de ces îles varie de 7 000 à 22 000 kilogrammes par an. Les plantes sont ordinairement séchées au soleil avant d'être distillées ; cette distillation se fait dans des appareils très primitifs, ce qui explique peut-être la qualité inférieure de l'essence produite.

Propriétés physiques et chimiques. — L'essence de romarin, quelle que soit sa provenance, n'a jamais une densité inférieure à 0,900 ; cependant, on trouve des essences françaises dont la densité est inférieure à ce chiffre. La densité des essences anglaises est comprise entre 0,900 et 0,918. Le pouvoir rotatoire des essences varie suivant les pays d'origine : l'essence anglaise est dextrogyre ; son angle de déviation est compris entre + 1° et + 12° ; l'essence d'Espagne est également dextrogyre, tandis que l'essence française est lévogyre.

M. A. Birkenstock [1] a montré que les saisons influent

[1] *Monit. scient.*, mai 1906. — SCHIMMEL, *Bulletin*, oct. 1906.

considérablement sur la nature de l'essence. Pour démontrer que les plantes de romarin qui ont végété dans le même terrain (Saint-Bauzille de Montmel, Hérault) et ont été manipulées dans des conditions identiques, fournissent des essences dont le pouvoir rotatoire diffère, il effectua trois distillations : au printemps, en été et en automne. D'autre part, il a fait distiller du romarin de Cannes (Alpes-Maritimes) au printemps et en été. Les essences authentiques pures ont donné les chiffres suivants :

	α_D de l'essence	α_D de la 1re fraction 10 %	α_D de la 2e fraction 16 %	α_D de la 3e fraction 16 %	Résidu
Hérault					
Printemps (Avril) . .	+ 6°,32	— 4°,10	— 3°,10	— 1°,42	+ 13°,6
Eté (Juillet)	+ 8°,17	— 0°,28	+ 0°,50	+ 2°,52	+ 13°,16
Automne (fin Novemb.).	+ 11°	+ 1°,58	+ 2°,6	+ 3°,15	+ 16°,57
Cannes					
Printemps (13 Avril) .	+ 0°,57	— 13°,38	— 11°,35	»	»
Eté (fin Juin). . . .	+ 5°,57	— 2°,4	— 1°,16	+ 0°,30	+ 11°,7

L'essence de romarin d'Espagne présente ceci de particulier qu'elle dévie toujours à droite, mais cette déviation diminue fortement en automne. L'essence d'Espagne et celle de France présentent toutes deux des variations dans la teneur en pinène : dans la première, le pinène droit prédomine au printemps et s'y trouve en plus grande quantité qu'en automne, comme on peut le déduire de la faible densité (D15° = 0,8851) de l'essence du printemps.

Il résulte des recherches de M. Birkenstock qu'on n'est pas toujours fondé à considérer les essences de romarin lévogyres comme falsifiées avec de l'essence de térébenthine lorsque leur densité est suffisamment élevée.

MM. Parry et Bennett ont publié récemment une étude sur la déviation optique de l'essence de romarin d'Espagne. On a souvent constaté que certaines essences de

romarin d'Espagne étaient lévogyres, on a attribué ce fait à une falsification. Schimmel et Cie avaient déjà remarqué eux-mêmes que, dans certains cas, des essences de sources absolument sûres déviaient à gauche (1), et ils s'étaient demandés si dès lors on pouvait maintenir sans plus l'exigence que même le premier dixième du distillat doit dévier à droite, ou si l'on pouvait, en présence d'une densité suffisamment élevée, admettre une faible déviation à gauche pour le premier dixième.

MM. Parry et Bennett se sont procuré du romarin authentique. L'examen des essences obtenues a démontré que des essences de romarin de pureté garantie peuvent dévier à gauche et que, en outre, une essence dextrogyre peut fournir des fractions lévogyres. En France on distille toujours l'herbe recueillie après la floraison (février et mars) et séchée pendant environ 8 jours au soleil. En Espagne, par contre, on distille pendant toute l'année, et l'on emploie aussi bien des herbes fraîches que des herbes desséchées, suivant les circonstances, ce qui explique que les essences présentent des variations. On peut facilement séparer les feuilles des tiges à l'état sec par le battage, ce qui est impossible avec les tiges fraîches. Le rendement en essence de l'herbe fraîche varie entre 0,4 et 0,75 %; pour l'herbe desséchée elle atteint jusqu'à 1 % et l'essence est de meilleure qualité.

Les propriétés de trois échantillons examinés par les auteurs étaient les suivantes :

Essence d'Espagne obtenue avec les feuilles seulement : Densité 0,917; $\alpha_D = + 5°,30$; teneurs en éthers (acétate de bornyle) 3,20 %; bornéol total 19,7 %; α_D du premier dixième du distillat — 1°.

Essence de France (feuilles et tiges) : Densité 0,897; α_D — 8°,30; teneur en éthers (acétate de bornyle) 3 %; bor-

(1) *Chemist. and Druggist.* 1906, p. 671. — SCHIMMEL, *Bulletin*, oct. 1906.

néol total 10,9 %; α_D du premier dixième du distillat — 12°,30.

Essence de France (feuilles) : Densité 0,914; α_D — 3°; teneur en éthers (acétate de bornyle) 3,6 %; bornéol total 18,5 %; α_D du premier dixième du distillat — 10°.

Ces résultats montrent d'abord que la partie lévogyre (pinène gauche) est plus abondante lorsqu'on distille les tiges avec les feuilles et que celles-là contiennent aussi moins d'essence; ensuite que l'essence de feuilles recueillies avec soin renferme des fractions lévogyres. Enfin, il est clair que l'essence obtenue de feuilles seulement est plus riche en bornéol et possède, par conséquent, une odeur plus fine.

L'essence de romarin contient comme éléments importants du camphre dextrogyre et du camphre lévogyre, du bornéol dextrogyre et du bornéol lévogyre. Haller (*Comptes-rendus*, 108, p. 1308) y a trouvé aussi des éthers du bornéol, principalement de l'acétate. Hirschsohn y a découvert du cinéol; Schimmel et Cie y ont reconnu la présence du pinène et du camphène. L'essence de romarin est soluble dans 0,5 à 2 volumes d'alcool à 90 % et dans 10 volumes à 80 %.

Falsifications. — L'essence de romarin est souvent falsifiée avec du pétrole et de l'essence de térébenthine. On reconnaît la présence du pétrole en évaporant l'essence au bain-marie : celle-ci ne laisse qu'un faible résidu résineux quand elle est pure, tandis que lorsqu'elle contient du pétrole on le retrouve dans le résidu (Les falsificateurs, en effet, emploient du pétrole à point d'ébullition élevé afin de ne pas trop modifier de l'essence).

On peut découvrir l'addition d'alcool à l'essence en y mettant un cristal de fuchsine après l'avoir séchée sur du chlorure de calcium. Cette substance est insoluble dans l'essence de romarin, mais elle y produit une coloration rose en présence de l'alcool. Cependant, il vaut mieux re-

courir à la distillation fractionnée et rechercher l'alcool par des moyens appropriés dans les premières portions distillées.

Schimmel et Cie conseillent de distiller un dixième de l'essence et d'en déterminer le pouvoir rotatoire. D'après eux, quand l'essence est pure, ce premier dixième est toujours dextrogyre. Quatre échantillons distillés par eux leur ont donné les résultats suivants :

	Rendement	Poids spécifique	Pouvoir rotatoire	Pouvoir rotatoire du 1er dixième	Solubilité dans l'alcool à 80 %
1	1,4 %	0,913	+ 4°,16'	+ 1°,30'	1 : 1,2
2	1,7 »	0,909	+ 3°,40'	+ 1°,22'	1 : 5,5
3	1.5 »	0,910	+ 5°,54'	+ 6°,26'	1,5
4	1,73 »	0,904	+ 6°,54'	+ 7°,49'	1,9
5	1,73 »	0,906	+ 8°.52'	+ 8°,24'	1,7

Les deux premières essences renfermaient : la première 3,4 % d'acétate de bornyle et 16,8 % de bornéol, la seconde 5,8 % d'acétate et 18,8 % d'acétate de bornyle.

Il convient également de doser les alcools libres au moyen d'une saponification et d'une acétylation suivie d'une nouvelle saponification. On exprime les résultats en bornéol et en acétate de bornyle. D'après Schimmel et Cie, on doit trouver environ 6 % de bornéol et de 17 à 20 % d'acétate de bornyle. A la distillation fractionnée, il ne doit presque rien passer du produit au-dessous de 170°. La quantité qui passe au-dessous de cette température varie naturellement avec la forme de l'appareil employé, mais dans aucun cas elle ne doit dépasser 15 à 20 %. S'il en passe une aussi forte proportion, c'est que l'essence est probablement falsifiée avec de l'essence de térébenthine.

MENTHE POIVRÉE (ESSENCE DE)

Origine. — La menthe poivrée (*Mentha piperita* L.) pos-

sède une odeur forte et aromatique ; on en extrait l'essence par la distillation : pour l'essence de qualité supérieure on ne prend que les feuilles et les sommités fleuries.

La plus belle menthe poivrée est celle qui se cultive depuis 1750 à Mitcham, dans le canton de Surrey, en Angleterre. La culture de la menthe y occupe 300 acres, 200 acres dans le Cambridgeshire, 300 acres dans les environs de Market et Delping, et quelques acres à Hitchin. La distillation de la menthe est l'objet de soins tout particuliers ; on sépare les derniers produits de ceux qui coulent en premier lieu et qui ont un parfum plus suave.

Revue de la production. — C'est l'Amérique qui, actuellement, produit le plus d'essence de menthe poivrée.

Les trois sortes de menthe cultivées dans ce pays sont la menthe poivrée ordinaire (*Mentha piperita* L.), la menthe noire (*M. piperita vulgaris* Sale) et la menthe blanche (*M. piperita officinalis* Sale) ; les deux dernières sont des variétés de la première.

La menthe est maintenant cultivée dans un grand nombre d'Etats de l'Est ; elle prospère dans les sols humides depuis la Nouvelle Angleterre jusqu'au Minnesota, et au Sud jusqu'en Floride et au Tennessie. La menthe noire est plus robuste et rend davantage que les deux autres sortes ; presque tous les producteurs la cultivent. La menthe blanche donne une essence très fine, mais comme elle est délicate et d'un rendement plus faible, elle est moins cultivée.

Les premières plantations de menthe d'une certaine étendue furent établies en 1816 dans le Waine County (N.-Y.). Les districts voisins s'occupèrent aussi de cette culture, mais le Waine County a toujours été et reste la principale région productrice de l'Etat de New-York.

Les plantations se sont ensuite propagées peu à peu dans les districts d'Ashtabula, Geauga et Cuajahoga County, dans l'Ohio, ainsi que dans le nord de l'Indiana. Des plants furent apportés de l'Ohio à Saint-Joseph County, dans le

Michigan, et la première plantation a été faite dans la prairie du Pigeon, en 1835. Les années suivantes, la culture se répandit de plus en plus dans ce dernier Etat, qui a pris, depuis trente-cinq ans, une des premières places parmi les régions qui produisent la menthe.

En 1844, une maison de New-York entreprit de s'assurer le monopole de l'essence de menthe. Cette manœuvre semble avoir mis fin à la culture dans l'Ohio. La maison précitée fit fortune en trois ans, puis elle renonça à exiger l'exécution du contrat qu'elle avait imposé aux adhérents.

Depuis cette époque, la culture de la menthe n'a fait que se développer dans le Michigan. Dans l'Ohio, cette culture a été abandonnée, mais elle a repris un nouvel essor dans l'Etat de New-York.

Actuellement, des milliers d'hectares sont consacrés à la culture de la menthe.

On plante les pieds de menthe en lignes serrées, entre lesquelles on laisse un espace suffisant pour laisser passer le cultivateur. On coupe généralement la plante vers la fin août, on en fait des tas comme pour le foin, on les laisse dans les champs pendant quelques jours, puis on les emporte pour la distillation. Une précaution très importante, mais négligée par les distillateurs américains, est d'empêcher les mauvaises herbes de pousser entre les pieds de menthe, de manière à ce qu'elles ne viennent pas souiller l'essence pendant la distillation. La récolte de la première année est généralement la meilleure et la plus abondante, mais on ne défonce la terre et ne change de culture que tous les cinq ans.

L'appareil pour distiller la menthe poivrée se compose d'une chaudière pour produire la vapeur, d'un alambic en bois pour recevoir la charge d'herbe, d'un réfrigérant pour condenser l'essence et d'un récipient dans lequel elle coule. On charge les plantes dans l'alambic et on les tasse avec les pieds; on met le chapiteau et on introduit la vapeur

par le fond au moyen d'un tuyau venant de la chaudière. Lorsque la menthe est chauffée à environ 100°, l'essence passe avec la vapeur dans le serpentin où elles se condensent. L'essence monte à la surface, on l'aspire avec un chalumeau, puis on la met en flacons pour la vente.

La distillation de la plante sèche est trois fois plus rapide que celle des plantes fraîches. D'après A. M. Todd (1890), la menthe distillée à l'état frais a donné un rendement de 0,281 ; de la menthe du même champ, distillée six mois après n'a donné que 0,268 °/₀ d'essence. Cette différence proviendrait de ce que par la dessiccation, une partie des feuilles et des fleurs qui renferment le plus d'essence, se détachent de la plante et se perdent, d'où il résulte que la plante est, dans son ensemble, moins riche en essence qu'à l'état frais. Cette diminution de richesse ne proviendrait donc pas, comme on l'a souvent affirmé, de l'évaporation d'une partie de l'essence. La perte d'humidité de la menthe par dessiccation est de 49,4 °/₀. Ce n'est qu'avec une dessiccation très lente qu'il y a perte d'essence par oxydation. — Les plantations américaines sont faites avec des plants de Mitcham, et l'essence aurait probablement la même finesse que celle de cette dernière provenance, si elle était préparée avec les mêmes soins. D'après Todd, l'essence de la menthe desséchée possède un parfum plus suave que celle de la menthe fraîche. L'essence de menthe d'Amérique a le plus souvent une odeur désagréable, même dans les cas très rares où elle n'est pas falsifiée. La cause paraît résider dans la présence d'une ivraie puante (*Erechtites præalta*) qu'on ne se donne pas la peine d'éliminer de la menthe au moment de la récolte.

Cet inconvénient a été signalé à mainte reprise par le commerce, et les Américains, il faut leur rendre cette justice, ont fait de sérieux efforts dans ces derniers temps pour améliorer la qualité de leurs produits. Malheureusement, les falsificateurs se sont aussi mis de la partie ; une grande

quantité des essences américaines sont des mélanges grossiers d'essences de térébenthine, de sassafras, de copahu, etc.

L'essence de menthe du Japon (extraite de *mentha arvensis*) avait été longtemps négligée par le commerce à cause de sa saveur amère et malgré un parfum qui ne manquait pas de finesse. Mais depuis qu'on a découvert sa teneur élevée en menthol, cette essence a pris une importance considérable. Il en est de même d'une autre sorte, de provenance javanaise.

Au Japon, on fait annuellement deux coupes de menthe, l'une en septembre-octobre, l'autre en novembre-décembre. Les principales plantations du Japon se trouvent au nord de Yokohama ; vers le sud elles s'étendent jusque dans les provinces de Bingo-Bitchin. Le principal centre de culture est dans la province d'Uzen, qui produit plus d'essence que toutes les autres provinces ensemble. La province d'Uzen est située au nord-est de l'île de Hondo, la plus importante des îles du Japon. Après la province d'Uzen, c'est celle de Bingo où la culture de la menthe poivrée est le plus développée.

La Chine fournit également de l'essence de menthe en quantité considérable. La menthe cultivée en Chine diffère légèrement de la variété japonaise : pour les distinguer, E. Holmes appelle celle du Japon *Mentha arvensis* var-*piperascens* et celle de Chine *Mentha arvensis* var-*glabra*.

Dans une étude publiée par E. Marx, nous relevons les détails suivants sur le procédé de distillation employé au Japon. Quelle que soit l'importance de cette industrie dans ce pays, elle est restée absolument réfractaire à l'introduction des méthodes européennes ; et cependant, la substitution d'une méthode perfectionnée à celle qui y est actuellement en usage permettrait d'augmenter à la fois le rendement et la qualité de l'essence produite. L'appareil universellement employé au Japon se compose de chaudières en fonte, de grand diamètre A, I, H ; de cuves en bois B et d'un condenseur C (*fig.* 40). On réunit généralement trois alambics en

batterie avec un foyer commun. Ces groupes sont disposés en gradins, de telle sorte que le groupe le plus bas se trouve dans le sol.

On commence par remplir d'eau les chaudières A, I, H ; on met ensuite en place les récipients B, dont le fond est percé de trous ; on assure l'étanchéité des joints par un lu-

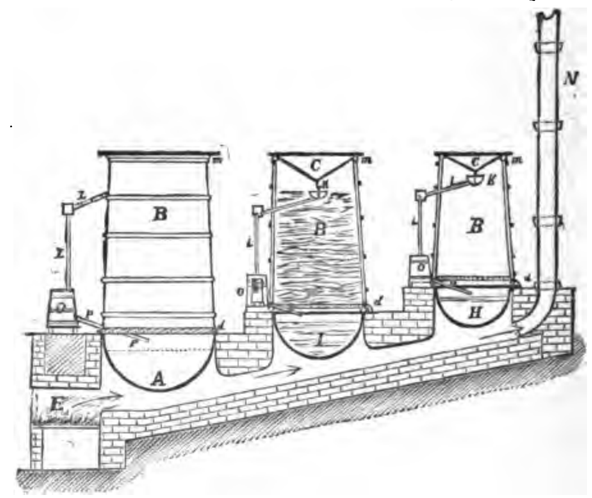


Fig. 40. — Appareil japonais à distiller la menthe (Élévation).

tage avec une pâte faite de paille et d'argile plastique. On charge la menthe dans les récipients B, ensuite on met en place le condenseur renversé C et on le remplit d'eau. On allume le four E ; les gaz de la combustion vont chauffer successivement les chaudières A, I, H, puis ils s'échappent par la cheminée N. Les chaudières I et H reçoivent une chaleur suffisante et assez uniforme, la cuve H étant plus petite que la cuve I, et celle-ci plus petite que la cuve A.

La vapeur, pénétrant dans les plantes, entraîne l'huile essentielle et se condense sur la partie inférieure de C ; le produit condensé se réunit dans le vase K qui y est suspendu et le lait s'écoule par un tube de bambou L, fixé à K, dans les récipients florentins O. Chacun de ces récipients se

compose d'un petit vase en bois dans lequel on place un cylindre de verre (consistant en une bouteille dont on a enlevé le fond et le goulot). Dans ces récipients l'eau se sépare de l'essence, s'écoule par le tuyau P et retourne dans les chaudières A, I, H. Dès que l'eau des condenseurs C s'échauffe, l'ouvrier la remplace par de l'eau froide. La

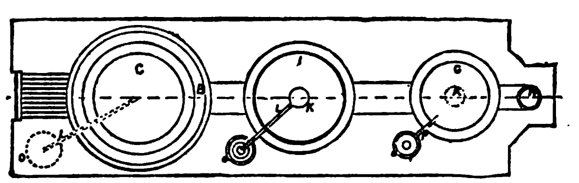


Fig. 41. — Appareil japonais à distiller la menthe (Plan).

vidange se fait au moyen d'un siphon de bambou : l'ouvrier introduit la branche courte dans le condenseur renversé, bouche l'ouverture inférieure, et aspire jusqu'à ce que l'eau pénètre dans le siphon. L'ouvrier japonais aime bien prendre ses aises et s'arrêter de travailler pour fumer : aussi arrive-t-il souvent que l'eau du condenseur C entre en ébullition, et qu'au lieu d'eau condensée et chargée d'essence il sort de la vapeur de l'appareil, de sorte que l'atmosphère environnante est tellement imprégnée d'essence de menthe qu'on ne peut plus rien voir ni rien sentir. L'ouvrier est le premier puni de sa négligence, car il se brûle la bouche en aspirant de l'eau bouillante ; mais cela ne le guérit pas de son habitude de fumer, et n'empêche pas cet accident de se reproduire. Outre qu'il se perd de l'essence par suite de cette négligence, il arrive souvent que la chaudière se vide et qu'alors les plantes brûlent malgré le lit de paille qui les protège. Cet accident se produit parfois en dépit de toutes les précautions que l'on prend ; des coups de feu se produisent lorsque le niveau de l'eau devient trop bas dans les chaudières, et alors les produits volatils de la

Fig. 42. Siphon en bambou

paille brûlée passent avec l'eau et l'essence vaporisées ; c'est ce qui explique pourquoi l'essence de menthe poivrée du Japon a quelquefois une odeur empyreumatique particulière.

L'essence de menthe poivrée du Japon contient une proportion très considérable de menthol ; on enlève souvent cet élément, et l'on vend l'essence ainsi frelatée, soit comme telle, soit par fraude, comme de l'essence naturelle. On extrait ordinairement le menthol par simple cristallisation ; l'essence dont sont imprégnés les cristaux est éliminée soit par expression, soit au moyen de l'appareil centrifuge. Pour purifier le menthol, il faut les faire recristalliser dans un dissolvant approprié, tel que l'alcool. Si l'on désire extraire de l'essence la plus grande quantité possible de menthol, on distille le terpène, etc., sous pression réduite, puis on fait congeler l'essence qui reste.

En Angleterre on cultive deux variétés, connues sous les noms de menthe « noire » et de menthe « blanche ». La première de ces variétés est moins fine que la seconde ; elle fleurit rarement en Angletere ; elle donne un peu plus d'essence, mais celle-ci possède un arome moins délicat. Les plantes sont distillées fraiches ; cependant on les laisse quelquefois en tas pendant un jour ou deux après la récolte. La plupart des alambics dont on se sert en Angleterre peuvent contenir de 200 à 400 kilogrammes de plantes, et sont munis d'un faux fond dans lequel on met de l'eau jusqu'à une hauteur de 0m,60 ; on chauffe ensuite à feu nu. La distillation dure environ cinq heures. Le rendement, variable suivant la saison, est compris entre 0,5 et 1 %.

Un des appareils le plus communément employés en Angleterre est constitué par une cuve ou un baquet fait de bois bien sec, et cerclé de fer. On en place deux l'un à côté de l'autre, de sorte que l'on peut se servir de l'un pendant que l'on vide l'autre. La menthe étant chargée dans la cuve, on la tasse fortement avec les pieds et on ferme la cuve avec

un couvercle fermant hermétiquement. Une chaudière envoie dans le fond de la cuve de la vapeur sous haute pression ; l'essence et la vapeur se condensent dans un serpentin réfrigérant.

Propriétés physiques et chimiques. — L'essence de menthe poivrée est très employée dans la préparation des bonbons, des liqueurs, etc., et en pharmacie. D'après la Pharmacopée anglaise, elle doit avoir une densité de 0,900 à 0,920, être soluble dans quatre fois son volume d'alcool à 70 °/₀. La Pharmacopée anglaise conseille en outre de rechercher le menthol en refroidissant l'essence : il se dépose des cristaux de menthol ; on amorce cette cristallisation par l'addition d'un cristal de menthol. Ce procédé est peu satisfaisant et devrait être remplacé par le dosage du menthol.

L'essence de menthe poivrée s'améliore avec le temps ; son arome continue encore à s'affiner après dix ou douze ans de garde.

On sait depuis longtemps que c'est le menthol qui est le principal constituant de l'essence de menthe poivrée, et quoique toutes les essences de menthe n'aient pas été étudiées à fond, il est probable qu'en général elles contiennent toutes les mêmes corps ; cependant, il est permis de supposer que certaines essences spéciales renferment de petites quantités d'un ou de plusieurs composés qui modifient considérablement l'odeur ordinaire de l'essence. Ainsi, par exemple, on ne sait pas exactement à quoi attribuer la différence qui existe entre les essences américaine et anglaise. Andres (*Chem. Centr.*, 1860, II, p. 63) a montré que l'essence tirée de plantes cultivées en Russie contient un terpène, le limonène $C^{10}H^{16}$; un hydrocarbure, le menthène $C^{10}H^{18}$ (qu'on peut aussi préparer par la déshydratation du menthol) ; du menthol $C^{10}H^{19}OH$, et de la menthone $C^{10}H^{18}O$. Power et Kleber, en 1894, ont fait de longues recherches sur l'essence

américaine et ont montré qu'elle contient les corps suivants :

Aldéhyde acétique	$CH^3 - COH$
Acide acétique	$CH^3 - COOH$
Pinène (inactif ?)	$C^{10}H^{16}$
Limonène (lévogyre ?).	$C^{10}H^{16}$
Menthone	$C^{10}H^{18}O$
Acétate de menthyle	$C^{10}H^{19} - C^2H^3O^2$
Cadinène	$C^{15}H^{24}$
Un éther menthylique	$C^{10}H^{19} - C^8H^{11}O^2$
Aldéhyde isovalérique	$C^4H^9 - COH$
Acide isovalérique	$C^4H^9 - COOH$
Phellandrène	$C^{10}H^{16}$
Cinéol	$C^{10}H^{18}O$
Menthol.	$C^{10}H^{19} - OH$
Isovalérate de menthyle	$C^{10}H^{19} - C^5H^9O^2$
Une lactone	$C^{10}H^{16}O^2$

On dit que cette essence renferme des traces d'alcool amylique et de sulfure de diméthyle. Charabot, qui a étudié l'essence de menthe poivrée française, y a également trouvé les acides acétique et valérique (isovalérique ?) sous la forme d'éthers.

L'examen de l'essence de menthe poivrée comporte les déterminations suivantes : densité, pouvoir rotatoire, proportion de menthol libre, de menthol combiné sous forme d'éther et de menthone, solubilité ; la manière dont l'essence se comporte à la distillation est utile à observer car elle confirme les résultats de quelques-unes des déterminations précédentes.

L'essence de menthe poivrée provenant de la *Mentha piperita* a une densité de 0,900 à 0,920, s'élevant rarement à 0,925, et un pouvoir rotatoire généralement compris entre — 25° et — 33°, mais descendant à — 10° et même plus bas dans des cas exceptionnels.

L'essence japonaise, tirée de la *Mentha arvensis*, a une densité de 0,895 à 0,905 et un pouvoir rotatoire de — 25° à — 43°. L'essence de menthe est soluble dans quatre vo-

lumes d'alcool à 70 %; elle y produit tout au plus une légère opalescence. On dose le menthol (ou les isomères du menthol, que l'essence contient peut-être) et la menthone par le procédé de saponification et de l'acétylation par le procédé que Power et Kleber ont été les premiers à appliquer à cette essence. On dose d'abord, par une saponification préliminaire, la quantité totale du menthol existant sous forme d'éthers. On saponifie ensuite une certaine quantité d'essence, on décante le liquide ainsi débarrassé d'éthers et on le soumet à la dessiccation. En éthérifiant ce liquide au moyen de l'anhydride acétique, on convertit tout le menthol en acétate de menthyle et on le dose par une autre saponification. On a ainsi la totalité du menthol libre (dans l'essence privée de ses éthers). On réduit au moyen du sodium et de l'alcool une autre portion de l'essence privée d'éthers (de façon à convertir la menthone en menthol), puis on l'éthérifie par l'anhydride acétique et on la saponifie. La proportion de menthol trouvée alors, représente tout le menthol primitivement contenu dans l'essence, augmenté de celui qui a été formé par la réduction de la menthone (on peut négliger ici la différence de poids moléculaire du menthol et de la menthone). Voici les détails de l'opération, tels que les donnent Power et Kleber :

On pèse soigneusement 20 grammes d'essence de menthe poivrée, on y ajoute 30 centimètres cubes d'une solution alcoolique normale de soude, puis on fait bouillir le mélange pendant une heure dans un flacon muni d'un condenseur à reflux, ou bien on le met dans un récipient de verre bien résistant et on bouche hermétiquement, on le chauffe pendant une heure au bain-marie maintenu en ébullition, ensuite on titre au moyen d'acide sulfurique normal la soude non combinée, en se servant de phénolphtaléine comme indicateur. Le nombre trouvé permet de calculer le menthol combiné ; on le suppose à l'état d'acétate de menthyle.

Ensuite on lave l'essence soigneusement à l'eau à plu-

sieurs reprises, et finalement on la fait bouillir pendant une heure avec son volume d'anhydride acétique et 2 grammes d'acétate de sodium anhydre dans un flacon muni d'un tube de condensation approprié, poli à l'émeri à son extrémité inférieure de façon à ce qu'il s'adapte exactement au col du flacon. Après refroidissement, le produit est lavé à l'eau, puis avec une solution diluée d'hydrate de sodium, enfin séché au contact de chlorure de calcium, et filtré. Puis on saponifie comme ci-dessus de 8 à 10 grammes de l'essence ainsi traitée, mais en employant 50 centimètres cubes de solution alcoolique normale de soude, et l'on dose par titrage l'alcali non combiné.

Comme chaque centimètre cube de la liqueur normale de soude exigé par la saponification correspond à 0 gr.156 de menthol, et comme ce poids de menthol donne 0 gr.198 d'acétate de menthyle, il est nécessaire, pour calculer, au moyen des chiffres trouvés pour le menthol, la proportion centésimale de ce corps dans l'essence non acétylée (et privée d'éthers), de soustraire du poids de l'essence employée pour la seconde saponification 0,042 grammes (différence entre 0 gr.198 et 0 gr.156) pour chaque centimètre cube de la liqueur normale de soude employé. Si, par exemple, s grammes d'essence acétylée ont exigé pour se saponifier a centimètres cubes d'alcali normal, la proportion centésimale P de menthol total, libre et à l'état d'éther, peut se calculer par la formule suivante :

$$P = \frac{a \times 15,6}{s - (a \times 0,042)}.$$

Cette formule n'indique pas, il est vrai, avec une exactitude absolue, le pourcentage du menthol contenu dans l'essence primitive, car, dans ce calcul on suppose que tout le menthol contenu dans cette essence à l'état d'éther s'y trouve combiné à l'acide acétique, tandis qu'en réalité il y est combiné en partie avec l'acide isovalérianique, etc.,

mais l'erreur ainsi commise est si faible qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte.

Comme on peut facilement convertir la menthone en menthol par réduction, la méthode que nous venons de décrire peut aussi être employée pour déterminer la proportion de menthone contenue dans l'essence. On procède de la façon suivante : On saponifie l'essence, et dans une portion du produit, préalablement privée d'alcool, on dose le menthol. On étend une autre portion de deux fois son volume d'alcool et on la traite par le sodium métallique à la température d'ébullition du liquide. On ajoute de l'eau ; l'essence se sépare ; on en prélève une certaine quantité, que l'on pèse, et on s'en sert pour faire un second dosage du menthol. La différence des deux chiffres trouvés représente le pourcentage de la menthone.

La formule ci-dessus, qui donne la proportion centésimale totale du menthol, n'est pas tout à fait exacte, car elle se rapporte à l'essence débarrassée d'éthers (saponifiée). La correction à faire n'est pas très importante, car la proportion des éthers menthyliques est loin d'être aussi grande que celle du menthol libre ; mais, si l'on veut être absolument précis, il faut tenir compte du fait que la saponification préliminaire des éthers diminue le poids de l'essence primitive de 0,75 °/₀ pour chaque centième de KOH employé, en attribuant à tous ces éthers le poids moléculaire de l'acétate d'éthyle. Par exemple, si on trouve pour une essence un pourcentage de 10,6 d'éthers, ce qui équivaut à 3 °/₀ de potasse, ou à 8,4 °/₀ de menthol, et une proportion de menthol totale de 60 °/₀, en la calculant d'après la formule ci-dessus, il faut multiplier ce dernier chiffre par le facteur $\frac{100}{102,3}$ pour obtenir le menthol total contenu dans l'essence primitive ; on a ainsi le chiffre de 58,7. Le menthol libre est donc de 50,3 °/₀ et le menthol combiné de 8,4 °/₀.

En ce qui concerne la distillation fractionnée, il y a lieu

de faire remarquer que les résultats en varient beaucoup suivant les conditions de l'expérience. Mais une essence contenant beaucoup de menthol donnera toujours un distillat considérable aux environs de 215°, point voisin de celui où distille le menthol (212°).

Les chiffres suivants, relatifs à un certain nombre d'essences, sont donnés par Schimmel et Cie.

En général, les essences anglaises ont une densité d'environ 0,906 à 0,909, et un pouvoir rotatoire de — 27° à — 28°, et contiennent de 60 à 70 °/₀ de menthol, c'est-à-dire un peu plus que la plupart des essences américaines. Les essences japonaises, à l'état naturel, contiennent souvent jusqu'à 85 °/₀ de menthol. Umney a étudié comparativement des essences de menthe « noire » et de menthe « blanche », et il a obtenu les chiffres suivants :

		Poids spécifique	Pouvoir rotatoire	Menthol à l'état d'éthers	Menthol libre	Menthone
1	Noire . .	0,9036	— 23°,5	3,7	59,4	11,3
2	Blanche .	0,9058	— 33°	13,6	51,9	9,2

Il faudra examiner un certain nombre d'échantillons avant de pouvoir généraliser ces résultats.

Essence de menthe poivrée française. — On sait en général peu de chose sur l'essence de menthe poivrée française, car elle est employée en majeure partie dans le pays même et n'est guère exportée. Cependant la menthe poivrée est beaucoup cultivée dans divers départements et notamment dans le midi de la France où l'on extrait une essence très appréciée.

Schimmel et Cie [1] ont examiné trois de ces essences. Voici les résultats obtenus :

[1] SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1905.

	I	II	III
Densité à 15°. . . .	0,9249	0,9108	9,912
α_D	— 5°,20	— 17°,46	— 35°,18
Menthol éthérifié . .	9,95 °/₀	10,32 °/₀	20,81 °/₀
Menthol total . . .	45,75 »	50,82 »	69,26 »
Solubilité	Insoluble dans 10 v. d'alcool à 70 °/₀. Soluble dans 1,1 v. d'alcool à 80 °/₀, dans plus de 3 v. opalescence ou trouble.	Insoluble dans 10 v. d'alcool à 70 °/₀. Soluble dans 1,2 v. d'alcool à 80 °/₀ ; opalescence à plus de 4 volumes.	Soluble dans 3,5 vol. et plus d'alcool à 70 °/₀ ; la solution étendue devient légèrement opalescente par séparation de paraffine.

Comme on le voit par ce tableau, les essences diffèrent entre elles et se distinguent nettement aussi des produits anglais et américains, dont l'essence III se rapproche le plus.

Charabot a examiné un certain nombre d'essences françaises (*Bull. Soc. Chim.*, XIX, p. 117), qui se distinguaient par leur faible pouvoir rotatoire. Voici les chiffres :

	Pouvoir spécifique	Pouvoir rotatoire	Menthol à l'état d'éthers	Menthol libre	Menthone
1	0,921	— 6°,38′	6,6	39,4	9
2	0,918	— 6°,40′	5,6	38,7	8,9
3	0,018	— 5°,54′	8,0	35,7	8,8
4	0,918	— 7°,6′	7,7	37,8	9,6

La différence entre l'essence française et les produits exotiques réside, comme on le voit, dans les constantes physiques et notamment dans le pouvoir rotatoire.

De ce qui précède, on peut conclure d'une manière générale que le sol, le climat et le mode de culture influent considérablement sur la qualité et la composition de l'essence de menthe poivrée. Pour déceler les mélanges des

différentes essences, rien ne vaut l'examen olfactif d'un commerçant expérimenté ; l'analyse chimique peut lui permettre de reconnaître qu'une essence est pure ou falsifiée, mais elle est souvent impuissante à découvrir les mélanges d'essences de différentes qualités.

M. Charabot a encore étudié, en collaboration de M. Ebray, une espèce de menthe poivrée appelée « menthe basiliquée » par les agriculteurs du sud de la France, et qui présente la curieuse particularité de porter à côté de tiges normales des tiges terminées, non par des fleurs, mais par des espèces de grappes semblables aux sommités fleuries du basilic après la chute des pétales. Ce phénomène s'observe fréquemment dans les champs de menthe poivrée du midi de la France.

L'examen microscopique a montré la présence d'une huile brune dans la partie modifiée, tandis que la tige ordinaire laisse suinter une essence incolore. En faisant une section au point où prend naissance la partie transformée, on constate, au microscope, une piqûre d'insecte.

Les auteurs ont soumis à la distillation un lot de tiges modifiées, dites « basiliquées », et ont obtenu une huile essentielle douée d'une odeur très commune, qui déviait à droite, tandis que l'essence extraite de la plante normale est lévogyre.

L'analyse de cette essence a donné les résultats suivants :

Densité à 18°	0,924
Pouvoir rotatoire ($l = 100$ mm)	+ 7
Ethers.	8,2 0/0.
Menthol total	41 »
Menthone.	3 »

En résumé, l'inflorescence de la menthe poivrée est susceptible d'être modifiée sous l'influence d'une piqûre d'insecte ; l'essence élaborée est alors dextrogyre, sa densité est plus élevée, ses teneurs en menthol et en menthone plus faibles que dans le cas d'une essence normale.

Tableau donnant la composition et les propriétés des essences de menthe de différentes provenances

Désignation de l'essence	Poids spécifique à 15° C	Déviation (tube de 100 millimètres)	Menthol sous forme d'éthers 0/0	Menthol libre 0/0	Menthol total 0/0	50 centimètres cubes d'essence donnent à la distillation, entre les températures indiquées, le nombre de centimètres cubes suivants								
						? à 200° C	200-205°	205-210°	210-215°	215-220°	220-225°	225-230°	230-235°	Résidu
I. F. B. provenant de plantes sèches	0,9140	— 32°,0′	14,12	45,5	59,6	1,3	1,2	4,3	9,4	12,0	9,8	4,5	1,8	6,1
I *a*. F. B. provenant de plantes fraîches	0,9130	— 30°,0′	11,25	43,2	54,5	0,6	1,2	5,7	8,5	11,6	9,2	4,2	2,2	6,7
I *b*. Comté de Wayne (New-York) 1892	0,9158	— 26°,45′	9,32	40,8	50,1	1,4	1,8	6,3	10,0	12,9	7,3	2.4	1,8	6,3
I *c*. » » » 1893	0,9110	— 32°,30′	9,04	46,1	55,1	1,1	1,4	5,0	10,7	13,9	7,6	2,9	1,6	5,4
I *d*. Comté de Wayne (New-York) rectifiée deux fois (F. S. et Cie)	0,9110	— 32°,45′	8,61	51,0	59,6	1,5	3,7	8,8	14,7	12,2	4,2	»	»	5,2
I *e*. Comté de Van Buren (Michigan) 1893	8,9067	— 29°,20′	6,39	43,6	50,0	1,9	5,0	9,4	13,2	12,4	2,3	»	»	5,1
I *f*. Comté de Wayne (Michigan) 1893 (I)	0,9135	— 28°,30′	7,78	50,3	58,0	1,7	1,6	5,5	9,6	12,2	8,9	3,2	3,1	5,8
II. Comté de St-Joseph (Michigan) 1893 (I)	0,9135	— 9°,45′	3,63	28,9	32,6	1,9	2,6	12,0	14,0	11,6	4,4	»	»	3,3
II *a*. » » » 1893 (II)	0,9093	— 19°,30′	4,23	29,6	35,8	3,4	7,0	7,6	13,2	10,1	3,3	1,5	»	4,1
II *b*. « Rose Mitcham » } Michigan	0,9050	— 23°,35′	4,37	44,2	48,6	4,4	9,6	13,4	17,1	3,2	»	»	»	2,5
II *c*. « Crystal White » } Michigan	0,9105	— 23°,55′	6,74	44,2	50,9	1,7	5,8	0,9	15,4	9,4	3,4	»	»	4,1
II *d*. « Essence redistillée » } Michigan	0,9105	— 23°,30′	8,59	46,5	55,1	3,3	6,5	8,1	8,8	9,9	5,2	»	»	8,7
III. Mississipi	0,9250	— 13°,40′	11,47	24,2	35,7	0,9	0,3	1,2	6,5	16,2	11,8	4,8	2,4	6,6
IV. Japonaise, normale	0,9100	— 34°,45′	3,45	72,7	76,2	0,7	0,4	3,4	22,0	17,2	2,1	1,0	»	3,5
V. » démentholysée	0,9030	— 31°,20′	5,71	55,1	60,8	0,5	1,6	10,2	20,7	12,0	3,3	»	»	2,4
VI. Mitcham	0,9070	— 27°,55′	4,92	53,9	58,8	1,4	0,7	12,2	24,7	8,6	»	»	»	3,7
VII. Saxonne	0,9100	— 26°,0′	6,38	61,2	67,6	1,7		»	11,3	11,6	2,1	»	»	2,1

Essence de menthe poivrée de Java. — M. Van der Wielen (¹) a publié quelques renseignements sur l'essence de menthe poivrée de Java. La plante servant à produire l'essence est la menthe javanaise (*Mentha javanica* Bl.) (*Mentha lanceolata* Benth.), proche parente de *Mentha canadensis* L. et qui est considérée comme une variété de *Mentha arvensis* L. L'essence possède une odeur agréable, mais qui n'est pas caractéristique des espèces de menthe poivrée ; elle a une saveur amère et une couleur vert clair ; densité à 15° 0,9214 ; $[\alpha]_D$ + 4°,40 ; soluble dans 1,5 volumes d'alcool à 70°. Quand on la refroidit, elle se solidifie en partie, mais elle est déjà liquide à — 15°. Elle contient beaucoup de pulégone et très peu ou point de menthol ni de menthone.

ESSENCE DE MENTHE VERTE

Origine et propriétés. — Cette essence est obtenue par la distillation des tiges fraîches de la menthe verte (*Mentha viridis*) dont le rendement est d'environ 0,5 °/₀ ; toutefois, l'essence de menthe verte du commerce provient en grande partie de la menthe crépue (*Mentha crispa*) qui, d'ailleurs, est presque identique à celle de *Mentha viridis*.

Dès 1864 Gladstone a fait connaître que cette essence est composée de carvone et d'un terpène. Les résultats obtenus par Trimble et Bæyer confirment l'assertion de Gladstone. Jusqu'à présent on ne connaît guère autre chose sur les propriétés chimiques de cette essence. Tout ce que dit la Pharmacopée anglaise, c'est qu'elle s'obtient par la distillation de *Mentha viridis*, et qu'elle a une densité de 0,920 à 0,940. Cependant, Schimmel et Cie disent avoir distillé une essence dont la densité était de 0,980, et ils considèrent que les différences de densité des essences du commerce proviennent de ce qu'en cours de distillation la

(¹) Schimmel, *Bulletin*, avril 1905.

partie la plus lourde de l'essence reste dans l'alambic et qu'on n'en recueille que les portions légères. Cette supposition cependant peut n'être pas exacte.

A la distillation fractionnée, une grande partie de l'essence passe à 220-226°, ce qui indique une forte proportion de carvone; cette proportion est ordinairement de 35 à 45 %. Le pouvoir rotatoire est élevé; il s'élève souvent à — 40° ou — 50°. Cette essence est soluble dans 1 volume d'alcool à 90 %. Elle est employée en parfumerie, rarement en pharmacie. L'essence anglaise est d'un prix élevé; on en produit d'ailleurs très peu, et la majeure partie de l'essence du commerce vient d'Amérique.

Essence de menthe crépue. — Depuis quelques années, on trouve sur le marché une essence de menthe verte d'origine russe, qui diffère complètement des essences américaines et allemandes par sa faible densité et son pouvoir rotatoire peu élevé, en même temps que par une teneur plus grande en linalol et plus faible en carvone.

Cette essence est extraite de la menthe crépue (*Mentha crispa*).

On y a trouvé les éléments suivants: carvone gauche 5 à 10 %; linalol gauche (50 à 60 %), cinéol et limonène gauche (20 %).

Schimmel et C[ie] [1] ont déterminé les constantes de cette essence. Elle a une odeur fade, légèrement menthée. Densité à 15° de 0,8873 ; α_D — 25°,16 ; $n_{D_{20°}}$ 1,47078 ; indice d'acidité 1,1 ; indice d'éther 15,9. Elle est soluble dans 2,2 volumes et plus d'alcool à 70° et dans 1 volume et plus d'alcool à 80°.

Une autre essence russe a donné les chiffres suivants: densité à 15° 0,92 — 0,94 ; α_D — 36° à — 48°. Soluble dans 1 volume et plus d'alcool à 80° ; la solution diluée est faiblement opalescente.

[1] SCHIMMEL, *Bulletin*, oct. 1906.

L'essence russe ne peut guère remplacer l'essence américaine dans ses applications.

Parmi les autres essences de menthe d'une certaine importance, il y a lieu de citer les suivantes :

La menthe aquatique (*Mentha aquatica*) fournit une essence d'une densité allant de 0,880 à 0,890 et d'un pouvoir rotatoire variable. La *Mentha canadensis* donne une essence d'une densité de 0,940. L'essence de menthe sauvage est le produit d'une plante américaine *Monarda punctata ;* (la *Mentha sylvestris* est connue en Angleterre sous le nom de menthe sauvage (horsemint), mais son essence est inconnue). Cette essence est douée d'un faible pouvoir rotatoire ; sa densité varie entre 0,930 et 0,940. Elle contient une quantité considérable de terpènes, en même temps que du cymène, du thymol (25 %), un alcool de la formule $C^{10}H^{18}O$ (qui est peut-être du linalol) et des traces d'acides formique, acétique et butyrique.

Essence de pouliot. — L'essence ordinaire de pouliot provient des feuilles et des autres parties et la plante appelée *Mentha pulegium*. Cette plante végète dans la plupart des pays d'Europe, dans le Caucase, le Chili, à Ténériffe, etc. L'essence de pouliot est jaune ou jaune verdâtre ; son odeur est analogue à celle de la plante. Sa densité varie entre 0,930 et 0,960, et son pouvoir rotatoire entre + 16° et + 25°. Plusieurs chimistes l'ont étudiée, mais jusqu'à présent il n'y a qu'un seul corps bien défini dont la présence y ait été constatée, c'est une cétone, la pulégone. L'essence la plus estimée est celle qui est obtenue par la distillation de plantes d'origine espagnole ou algérienne.

Quoique assez employée en pharmacie, l'essence de pouliot n'a pas actuellement de débouchés bien importants.

Des tentatives de culture de pouliot (*Mentha pulegium*) ont aussi été faites en Sicile. Jusqu'à présent, les essais de distillation n'avaient porté que sur des essences de plantes sauvages. Umney et Bennett en ont examiné une qui, par

l'aspect et l'odeur, était absolument semblable aux essences de pouliot française et espagnole. Elle provenait probablement de *Mentha pulegium* et ses propriétés physiques ne la différenciaient pas de l'essence américaine. Ses constantes étaient les suivantes : densité à 16° 0,927 ; $\alpha_D = + 35°$; teneur en pulégone 75 °/₀ ; soluble dans 2 volumes d'alcool à 70 °/₀.

On connaît également une essence de pouliot russe, qui est tirée d'une plante différente, le *Pulegium micranthum*. Cette essence a une densité d'environ 0,930 et une odeur qui rappelle la menthe poivrée et la menthe verte.

L'essence de pouliot américaine provient de la distillation d'une plante herbacée originaire de l'Amérique du Nord, l'*Hedeoma pulegoides*. D'après Schimmel, les feuilles séchées de cette plante fournissent environ 3 °/₀ d'essence, et les feuilles et les tiges ensemble environ 1,5 °/₀. La densité de l'échantillon qu'ils ont examiné était de 0,933, et son pouvoir rotatoire, de + 18°43'. L'essence d'*Hedeoma pulegoides* est soluble dans 2 volumes d'alcool à 70 °/₀, l'addition d'essence de térébenthine modifie cette solubilité. Son principal constituant est la pulégone, qui est identique à celle qu'on tire de l'essence de *Mentha pulegium*.

L'essence de menthe des montagnes est le produit de la distillation de la plante herbacée appelée *Pycnanthemum incanum*, dont le rendement est de 1 °/₀. Cette essence a un poids spécifique d'environ 0,910 à 0,940, et un pouvoir rotatoire de + 3 à + 5°. Elle contient de 7 à 10 °/₀ de phénols, dont la majeure partie est du carvacrol, en même temps qu'un peu de pulégone.

Essence de Monarda citriodora. — L'essence de *Monarda citriodora* a été analysée par I.-W. Brandel [1]. L'herbe desséchée contient environ 1 °/₀ d'une essence rougeâtre, ayant une densité de 0,9437 à 20°. Cette essence contient en-

[1] *Pharmaceut. Review*, 1904, p. 153. — SCHIMMEL, *Bulletin*, oct. 1904.

viron 65 °/₀ de phénols parmi lesquels on a identifié le carvacrol, grâce à la combinaison benzoylée de son dérivé nitrosé (point d'ébullition 110°) et l'hydrothymoquinone, par son point de fusion qui est de 140°. On trouve en outre dans l'essence 1,2 °/₀ de citral. L'auteur croit avoir découvert du cymène dans la fraction bouillant entre 170 et 175° de l'essence exempte de phénols.

ESSENCE DE MONARDA DIDYMA

La plante qui fournit cette essence est originaire du Canada et des régions montagneuses de la Géorgie ; elle est connue en Amérique sous les noms vulgaires de *Beebalm* ou de *Horsemint* (menthe sauvage) et employée comme remède populaire sous forme de tisane (Oswego tea [1] ou Pensylvania tea). La composition de l'essence de *Monarda didyma* est encore inconnue. D'après I.- W. Brandel [2] la plante en fournit à 0,03 °/₀. Contrairement à d'anciennes données, elle ne contient pas de thymol, ni de carvacrol en quantités appréciables.

ESSENCE DE MONARDA FISTULOSA

M. F. Rabak [3] a démontré que la thymoquinone [4], qui se présente à côté de l'hydrothymoquinone dans l'essence de *Monarda fistulosa*, est due à l'action d'un ferment oxydant. L'auteur a isolé ce ferment de la manière suivante : les feuilles fraîches de la plante sont contusées dans un mortier et transformées en bouillie par addition d'eau ; le liquide exprimé et filtré est additionné d'alcool ; le ferment se précipite. Ce précipité paraît seul réagir sur le pé-

(1) Oswego est le nom d'une ancienne race d'Indiens.

(2) *Pharmaceut. Review*, 1904, p. 190. — SCHIMMEL, *Bulletin*, oct. 1904.

(3) *Pharmaceut. Review*, 1904. p. 190.

(4) *Pharmaceut. Review*, 1904, pp. 200, 244. — SCHIMMEL, *Bulletin*, oct. 1904.

roxyde d'hydrogène, tandis que la solution aqueuse produit déjà elle-même une coloration bleu foncé sur la teinture de gaïac. L'auteur a montré que l'oxydase réagit sur l'hydrothymoquinone en précipitant d'abord des cristaux foncés qui se transforment graduellement en granulations jaunes de thymoquinone. Le processus de la réaction peut s'expliquer ainsi : les particules de thymoquinone formées tout d'abord avec l'hydrothymoquinone non modifiée de la thymoquinhydrone, laquelle, par l'action continue de l'oxydase, donne la thymoquinone. D'une manière analogue, le ferment transforme l'hydroquinone en quinhydrone. On ne constate pas d'action oxydante sur le carvacrol, ni sur le thymol, ni sur le cymène qui se trouve en relation étroite avec ces deux phénols. En outre, se basant sur le fait qu'on a rencontré un ferment oxydant dans une espèce de menthe, l'auteur a fait agir l'oxydase de la monarde sur le menthol ; mais il n'a obtenu qu'un résultat négatif.

M. Swingle a ensuite étudié ce ferment, qu'il considère comme identique à la β-catalase de M. Löwe ; elle est détruite à une température comprise entre 74 et 78°.

ESSENCE DE THYM

Cette essence est assez employée en médecine vétérinaire et dans la fabrication des savons à bon marché, souvent sous le nom d'essence d'origan (l'essence d'origine véritable est le produit d'une espèce d'*Origanum*). L'essence la plus appréciée est celle d'Espagne, produit du *Thymus vulgaris ;* on en fabrique beaucoup dans le midi de la France, mais elle est fréquemment mélangée d'essence de *Thymus serpillum*, et très souvent aussi falsifiée avec de l'essence de térébenthine. On en trouve dans le commerce deux qualités, la « rouge » et la « blanche ». La première est le produit non rectifié, et doit probablement sa coloration rouge à l'action des phénols qu'elle contient sur le feu des alambics et des condenseurs un peu primitifs que l'on emploie sou-

vent. L'essence rouge, quand elle est bien rectifiée, se transforme en l'essence incolore ou « blanche » du commerce. Le rendement est très variable ; il s'élève à 0,5 — 1 % dans la plante fraîche et à 2,5 % dans la plante desséchée.

Propriétés chimiques et physiques. — L'essence de thym contient de 20 à 30 % de phénols, qui sont principalement du thymol et du carvacrol ; c'est de la proportion de ces deux éléments que dépend surtout la valeur de l'essence. En outre de ces phénols, on y trouve du pinène, du cymène, du bornéol, du linalol et de l'acétate de bornyle. L'essence pure a généralement une densité de 0,905 à 0,935 et elle est douée d'un faible pouvoir rotatoire. L'addition d'essence de *Thymus serpyllum* ne modifie pas sa densité, mais elle augmente son pouvoir rotatoire, celui de l'essence de Thymus serpyllum étant de — 12°. Les essences falsifiées avec de l'essence de térébenthine française sont fortement lévogyres. Une grande partie de l'essence « blanche » française est falsifiée avec de l'essence de térébenthine. Le pourcentage des phénols est indiqué par la diminution de volume qui se produit lorsqu'on agite l'essence avec une solution aqueuse de potasse, et aussi par la quantité d'essence qui distille au-dessus de 220° ; cette quantité ne doit pas s'abaisser au-dessous de 25 %. Kremers recommande le procédé suivant pour le dosage du thymol :

On pèse 5 centimètres cubes d'essence ; on la verse dans une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, et on l'étend d'environ son volume d'éther de pétrole ; on y ajoute une solution d'hydroxyde de potassium à 5 %, on agite un peu le mélange, et on l'abandonne à lui-même jusqu'à ce que la séparation soit complète. On décante alors la solution alcaline dans un flacon gradué de 100 centimètres cubes. On répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution dans le volume de l'essence.

La solution alcaline de thymol est complétée à 100 ou

200 centimètres cubes, suivant les cas : on se sert pour cela d'une solution de soude à 5 %. A 10 centimètres cubes de cette solution renfermée dans un flacon gradué de 500 centimètres cubes on ajoute une solution décinormale d'iode en léger excès ; le thymol se précipite alors sous forme de composé iodé brun rougeâtre. Pour constater si l'on a mis assez d'iode, on met quelques gouttes de mélange dans un tube d'essai, et l'on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu. Quand la quantité d'acide est suffisante, la solution vire au brun, autrement le liquide a une apparence laiteuse par suite de la séparation du thymol. Dans le cas d'un excès d'iode, on acidifie légèrement la solution au moyen d'acide chlorhydrique dilué, et on l'étend jusqu'au volume de 500 centimètres cubes. On filtre 100 centimètres cubes de cette solution, et on dose l'excès d'iode au moyen d'une liqueur décinormale de thiosulfate de sodium. On calcule de la manière suivante : le nombre de centimètres cubes employés, multiplié par 5, et retranché du nombre de centimètres cubes de solution décinormale d'iode que l'on a ajoutés, donne le nombre de centimètres cubes d'iode absorbés par le thymol. Chaque centimètre cube de solution normale d'iode correspond à 0 gr. 003741 de thymol. Connaissant la quantité de thymol contenu dans la solution alcaline, il est facile d'en trouver la proportion centésimale dans l'essence primitive.

La réaction est représentée par l'équation :

$$C^{10}H^{14}O + 4I + 2\,NaOH = C^{10}H^{12}I^{2}O + 2\,NaI + 2\,H^{2}O.$$

Pour le dosage du carvacrol, il faut apporter à cette méthode une légère modification, parce que le carvacrol se sépare sous la forme d'une fin précipité blanc, et donne à la solution une apparence laiteuse. Pour former le précipité de carvacrol on agite vigoureusement le liquide après addition de la solution d'iode, puis on le filtre. Ensuite on l'aci-

dule par l'acide chlorhydrique et on suit la marche indiquée pour le thymol. Les calculs sont les mêmes.

Labbé a analysé un échantillon authentique d'essence de thym (*Bull. soc. chim.*, III, 19, 1009) et y a trouvé les éléments suivants :

Thymol	30 %
Hydrocarbure 156°-158°	17 »
Menthène	15 »
Cymène	21 »
Linalol	5 »
Bornéol	8 »
Résidu	4 »

Le *Thymus capitatus* fournit une essence d'une densité d'environ 0,900, analogue aux essences décrites ci-dessus. Elle contient du pinène, du cymène, du dipentène, du thymol, du carvacrol et de l'acétate de bornyle. On extrait une essence semblable du *Thymus camphoratus*. Celle tirée du *Thymus serpillum* (*citratus* ou *citriodorus*) est un peu différente ; elle a une odeur qui rappelle le thym, le citron et le géranium.

La valeur de cette essence dépend tellement de sa teneur en phénols qu'il est important de les doser, car on la dépouille assez souvent de son thymol, produit qui a une certaine valeur commerciale.

Essence d'origan et de marjolaine. — L'essence d'origan est le produit de la distillation de la plante herbacée de ce nom (*Origanum vulgare*), tandis que l'essence de marjolaine est tirée de l'*Origanum majorana* (1). Ces essences ont une densité de 0,890 à 0,910 et un pouvoir rotatoire

(1) Biltz (*Berichte*, 1899, 1895) a analysé un échantillon d'essence pure d'*Origanum majorana* ; elle avait une densité de 0,898 et un pouvoir rotatoire de + 15°,45. En fait de terpènes (environ 40 %) elle contenait principalement du terpinène. Il y a décelé également du terpinéol et des éthers terpényliques ; ces derniers s'y trouvaient principalement sous forme d'acétate de terpényle (6 %).

lant jusqu'à + 20°. Elles ressemblent beaucoup à l'es-
nce de thym, mais leurs propriétés chimiques n'ont pas
ncore été bien étudiées. Les essences d'origan de Crète,
traites de l'*Origanum hirtum* et de l'*Origanum smyrnæum*
diffèrent considérablement : celle de l'*Origanum hirtum*
une densité de 0,940 — 0,980, elle est inactive ou n'a
u'un faible pouvoir rotatoire ; celle tirée de l'*Origanum
nyrnæum* a une densité de 0,915 — 0,945 et un pouvoir
otatoire compris entre — 3° et — 15°.

La première contient de 60 à 85 % de phénols, parmi
squels domine le carvacrol, en même temps qu'un peu
e cymène. La dernière a été étudiée par Schimmel et Cie,
ui y ont trouvé de 30 à 60 % de phénols, dont la majeure
artie est constituée par du carvacrol, en même temps
u'un peu de cymène et un ou deux hydrocarbures, proba-
ement de la série du naphtène, et une grande quantité de
nalol. Elle contient aussi, en quantités très faibles, un
hénol qui n'a pas été identifié. L'essence d'origan com-
un ne vaut qu'environ la moitié de celle fournie par
rigan de Crète qu'on emploie dans les recherches mi-
oscopiques. Toutes deux sont souvent falsifiées avec de
essence de térébenthine.

PATCHOULI (ESSENCE DE)

Extraite par distillation des feuilles et des tiges de
atchouli (*Pogostemon Patchouli*) qui possèdent une odeur
usquée. Cette plante est très commune dans l'Inde et en
hine ; elle réussit également à Ceylan, au Paraguay, à la
éunion. Elle végète abondamment à l'état sauvage en
ouvelle-Guinée et il serait intéressant d'en tirer parti. Il
emble qu'il en existe plusieurs variétés, mais il y en a
ne qui est de beaucoup préférée pour la fabrication de
essence. Elle ressemble un peu à la sauge de nos jardins
ar sa taille et sa forme ; mais les feuilles sont moins
harnues.

Le patchouli est connu et employé, depuis des siècles, en Chine et dans la presqu'île malaise. Il est beaucoup cultivé à Java et dans les Strait Settlements. La plante exige un sol léger, dans les plaines ou sur les collines peu élevées. Les plantes sont repiquées dans la saison des pluies, à 60 centimètres d'écartement, puis couvertes de feuilles. Elles atteignent, à l'état de complète croissance, une hauteur de 2 à 3 pieds. Aussitôt qu'elles ont 15 centimètres de hauteur, on commence la récolte des feuilles ; l'effeuillement se répète tous les six mois. On dessèche les tiges le jour, on les recouvre soigneusement la nuit. Un hectare fournit à chaque récolte environ 156 kilogrammes de feuilles et tiges sèches et 84 kilogrammes de déchets (tiges débarrassées des feuilles). Les tiges sèches sont triées et classées en trois sortes qui sont : les feuilles, les feuilles mélangées de jeunes tiges et d'un peu de bois, et enfin les grosses tiges. A Java, les feuilles de patchouli sont mélangées de 25 % de feuilles de Dilem (*Delhum outan*) pour augmenter, dit-on, le parfum de l'essence.

Les feuilles de patchouli importées de Calcutta et de Bombay renferment le plus souvent 75 % de tiges et fournissent une essence de moindre qualité que les plantes malaises. Le patchouli importé de Java a belle apparence, mais il est moins aromatique (Schimmel et Cie).

L'essence est parfois extraite sur les lieux mêmes de production ; dans les régions habitées par des colons européens, on se sert d'appareils en cuivre munis de deux doubles fonds entre lesquels on tasse les plantes ; sous le faux fond inférieur on injecte la vapeur à une pression de 4 à 7 kilogrammes. Le rendement est de 2,2 à 2,8 %. Mais la distillation se fait sur une grande échelle en Europe, avec les feuilles importées ; celles-ci sont d'abord découpées, puis hydratées et abandonnées à elles-mêmes pendant douze heures, après quoi on les distille par la vapeur.

Dans l'île de Penang on distingue deux qualités d'essence

de patchouli : la verte et la brune. On prétend que la première provient de feuilles jeunes et la seconde de feuilles vieilles ; mais il est plus probable que cette différence de coloration est due aux influences du sol et du climat.

Propriétés physiques et chimiques. — L'essence de patchouli possède un arome puissant très caractéristique ; elle a une densité de 0,975 à 0,995 et un pouvoir rotatoire de — 50° à — 65°. Elle a d'abord été étudiée par Gladstone en 1864. Ce savant constata qu'elle contient un hydrocarbure analogue à celui contenu dans l'essence de cubèbe, ainsi qu'une petite quantité de matière colorante qu'il appela azulène. Plus récemment, Gal et Montgolfier y ont trouvé un corps solide qu'ils désignèrent sous le nom de camphre de patchouli, et que Wallach a montré être un alcool sesquiterpénique $C^{15}H^{26}O$. Ce corps est probablement le produit de l'oxydation d'un autre élément de l'essence, et n'a presque pas de parfum. Il se dépose quand l'essence est exposée pendant quelque temps au froid. Quand il a été recristallisé, il fond à 56°. Déshydraté, il se transforme en un hydrocarbure $C^{15}H^{24}$, le patchoulène. On a constaté que le sesquiterpène de l'essence de patchouli est du cadinène ; mais comme ce corps se rencontre également dans les essences de genièvre et de Cade, il est clair qu'il n'a aucune importance pour le parfum de l'essence de patchouli.

Schimmel et Cie (¹) ont examiné une essence de patchouli distillée par eux mêmes qui possédait les propriétés suivantes : densité à 15° 0,9769 ; α_D — 55,45 ; indice d'acidité 2,2 ; indice de saponification 4,2 ; indice de saponification après acétylation 15,4. L'essence avait une couleur brun foncé ; elle formait une solution limpide avec 1 volume et plus d'alcool à 90°. Rectifiée dans le vide par fractionnement, elle distillait entre 118° (17 millimètres de pression) et 151° (7 à 8 millimètres de pression). Ces auteurs ont remarqué dès le début que 97 % environ de l'essence de

(¹) SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1904.

patchouli sont formés de composés presque dépourvus de valeur aromatique. 40 à 45 °/₀ de ces corps distillent entre 260 et 280° et se composent en majeure partie d'un ou de plusieurs sesquiterpènes. Le reste serait formé par de l'alcool de patchouli.

La première fraction bouillant entre 228 et 240° s'élevait à environ 5 grammes et possédait une odeur extrêmement désagréable, ne rappelant nullement celle de patchouli. La faible quantité de ce corps n'a pas permis de l'étudier de plus près. On s'est efforcé, mais en vain, d'identifier un composé défini dans les portions qui passent entre 240 et 260°.

On a alors continué les recherches sur une plus grande quantité de matière. Se basant sur des essais préliminaires de solubilité de l'essence de patchouli dans des alcools à différents degrés de concentration, Schimmel et C[ie] ont extrait par l'alcool à 70 °/₀ 22 kilogrammes d'huile essentielle et ils ont obtenu de la sorte une augmentation, faible toutefois, des principes odorants plus facilement solubles. L'alcool a été chassé, de l'essence dissoute, par évaporation dans le vide. Les propriétés physiques de cette essence plus soluble ne différaient pas sensiblement de celles de l'essence primitive. On est parvenu cependant à caractériser dans la première quelques composés. La quantité d'essence, s'élevant à 7 kg. 200, a été soumise à la distillation fractionnée dans le vide. On a identifié les corps suivants :

Aldéhyde benzoïque. — Il s'en rencontrait des traces dans les portions les plus volatiles (54° à 70° et 70° à 95° sous une pression de 4 millimètres). L'identification a été effectuée au moyen de la semicarbazone, fondant à 214°; l'aldéhyde, à odeur caractéristique, a été mise en liberté au moyen de l'acide sulfurique dilué. Le point de fusion de cette semicarbazone n'a pas été abaissé par le mélange avec le même dérivé de l'aldéhyde synthétique.

Eugénol. — En traitant par la solution diluée de soude

caustique l'essence passant entre 70 et 108° et celle distillant entre 108 et 125° (sous pression de 4 millimètres), on en extrait un phénol qui, après la distillation dans le vide, a été reconnu à son odeur et dont le dérivé benzoylé fondait à 69-70°. Le phénol présentait, en solution alcoolique, la réaction connue de l'eugénol vis-à-vis du chlorure ferrique. L'eugénol paraissait mélangé de traces d'un phénol bouillant à une température un peu plus basse.

Aldéhyde cinnamique. — Par agitation des fractions ci-dessus avec la solution de bisulfite, on a isolé des traces de combinaison bisulfitique. L'aldéhyde qu'on en a retirée possédait l'odeur de l'aldéhyde cinnamique. Sa semicarbazone, peu soluble dans l'alcool, fondait à 208°.

Alcool. — Des fractions qui distillent entre 54 et 95° sous pression réduite, chauffées avec l'anhydride phtalique pendant une demi-heure, on a isolé quelques gouttes d'un alcool à odeur de rose. On a essayé en vain d'en obtenir une diphényluréthane solide.

Cétones. — Les mêmes fractions contiennent une cétone à odeur de carvi, mais en quantité si minime qu'on a dû se contenter de déterminer le point de fusion de sa semicarbazone. Le dérivé, cristallisé dans l'alcool sous forme de prismes durs et brillants, fond à 134-135°. Un autre composé, qui se rencontre en plus grande proportion, ne cristallise que dans l'eau et fond à 246-247°. Chauffé avec l'acide sulfurique, il dégage une odeur particulière d'iris.

Base. — Ce composé, qui se distingue par une odeur suffocante, se rencontre en plus ou moins grande quantité dans les parties les plus volatiles et dans les fractions sesquiterpéniques de l'essence de patchouli ; on l'a isolé en traitant à plusieurs reprises par l'acide sulfurique à 20 °/₀ la portion qui distille entre 250 et 270°. La base a été mise en liberté de sa solution acide par la soude caustique et entraînée à la vapeur d'eau. L'essence extraite de l'eau de condensation paraît en contenir une quantité plus grande

que l'essence normale. Distillée dans le vide, cette base a donné deux fractions dont l'une bout entre 80 et 130° et l'autre entre 135 et 140° (sous une pression de 3-4 millimètres). L'étude de ces corps n'est pas encore achevée.

Sesquiterpènes. — Les auteurs se sont efforcés à plusieurs reprises, mais toujours en vain, de déceler dans les fractions qui distillent entre 264 et 278° par la formation de son dichlorhydrate, le cadinène trouvé par **Wallach** dans l'essence de patchouli. La densité des sesquiterpènes distillés sur le sodium variait entre 0,9217 et 0,9379 ; le pouvoir rotatoire était compris entre 27°,37 et — 40°,37.

Alcool de patchouli. — Ce composé, qui forme le principal élément de l'essence, se trouve dans la fraction qui distille au-dessus de 140° (8 millimètres de pression) et forme, après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole, un produit incolore fondant à 56°, qui pourrait bien être inodore à l'état pur. Le pouvoir rotatoire spécifique, calculé sur une solution chloroformique à 23,94 °/₀, s'élevait à 97°42. Traité par l'acide formique concentré ou par d'autres agents de déshydratation, il donne un hydrocarbure, le patchoulène, liquide incolore à odeur de cèdre, bouillant à 255-256°. Sa densité était de 0,9334, et son pouvoir rotatoire de — 36°,52. On n'a pu réussir à obtenir des dérivés solides du patchoulène.

Le jardin botanique de Buitenzorg possède trois variétés de patchouli : 1° le patchouli fleurissant (*Pogostemon Heyneanus* Bth ?) ; 2° le patchouli de Singapour (*P. tomentosus Hassk. ?*) ; 3° le patchouli de Java, qui est une variété de *Pogostemon tomentosus*. D'après les recherches de M. de Jong [1], les essences qui en sont extraites possèdent les propriétés suivantes :

(1) *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas*, 1905, pp. 309 à 312. Schimmel, *Bulletin*, avril 1906.

	I	II	III
d_{25}	0,922	0,949	0,920
$[\alpha]_{D_{25^0}}$	— 16°,10	— 51°,24	42°,48 (1)
Soluble dans . .	10 vol. d'alcool à 90 °/₀	6 vol. d'alcool à 90 °/₀	0,75 vol. d'alcool à 90 °/₀
Distillation sous 740 millimètres			
jusqu'à 250° .	130 à 250° = 17 °/₀	230 à 250° = 2 °/₀	145 à 250° = 10 °/₀
250 à 270° .	50 °/₀	60 °/₀	70 °/₀
270 à 280° .	16 »	20 »	8 »
280 à 300° .	10 »	10 »	6 »

(1) Le signe de la rotation manque dans le compte-rendu.

L'essence de patchouli était très employée autrefois dans la parfumerie fine, mais elle a perdu un peu de sa vogue et les prix ont baissé. Elle n'est plus guère utilisée maintenant que dans la parfumerie commune.

MÉLISSE (ESSENCE DE)

La mélisse (*Melissa officinalis*) végète dans le midi de l'Europe. Il en existe plusieurs espèces. Elle est cultivée dans les jardins pour la suavité de son parfum qui ressemble à celui du limon, elle a été appelée pour ce motif *citronnelle* ou *herbe de citron ;* elle sert de base à l'eau de mélisse des Carmes. En soumettant ses tiges fleuries à la distillation avec l'eau, on en extrait l'essence de mélisse. Mais, le rendement en essence est si faible que, pour fabriquer l'essence de mélisse du commerce, on distille l'essence de citron ou de citronnelle, ou un mélange des deux, sur des plantes de mélisse. L'essence pure a été étudiée par Schimmel et Cie ; d'après eux, elle a une densité de 0,890 à 0,925, et un pouvoir rotatoire de + 0°,30' à — 6°,30'. Elle contient du citral et probablement du citronnellal. Flatau et Labbé (*Bull. Soc. chim.*, 1898, III, 636) rap-

portent qu'un spécimen examiné par eux contenait 20 °/₀ de géraniol, 12 °/₀ de linalol et 6 °/₀ de citronnellol. On l'emploie uniquement en parfumerie.

ESSENCE DE SAUGE

L'essence de sauge est extraite par distillation des feuilles de sauge (*Salvia officinalis*) dont le rendement est de 1 à 3 °/₀. Cette essence est d'une couleur qui va du jaune pâle au jaune verdâtre et possède une odeur pénétrante de sauge, et une saveur aromatique un peu âcre et brûlante. Sa densité varie entre 0,915 et 0,930, et son pouvoir rotatoire, de + 10° à + 25°. Les constituants connus de cette essence sont un terpène, qui est le pinène, un sesquiterpène, le cinéol, le bornéol, la thuyone. Mur, qui a établi des recherches sur cette essence de 1877 à 1880, assura qu'elle renferme un terpène identique à celui que l'on tire de l'essence de térébenthine (le pinène), un sesquiterpène qu'il a appelé cédrène de la sauge, un « camphre » solide $C^{10}H^{16}O$, et du salviol ; Semmler a montré que ce dernier corps est identique à la thuyone. Cette essence n'est que très peu employée.

La *Salvia sclara* fournit aussi une essence d'un parfum très développé, qui rappelle celui de l'ambre gris. Elle est connue dans le commerce sous le nom d'essence d'orval. Elle a une densité d'environ 0,930 et un pouvoir rotatoire à peu près — 25°. Elle contient probablement de l'acétate de linalyle.

Essence de sarriette. — Elle est extraite de la sarriette des montagnes (*Satureja montana* L.) que l'on distille à l'état frais. Elle a été étudiée par Haller (*Comptes-rendus*, 1882, p. 132). Elle est jaune orange, possède une odeur rappelant celle de l'origan ; sa densité est de 0,937. Cet auteur y a trouvé 30 à 40 °/₀ de carvacrol, et des traces d'un second phénol bouillant à une température plus élevée. Elle ren-

ferme au moins deux hydrocarbures dont l'un est probablement le cymène et l'autre un terpène.

Un échantillon de cette essence étudié par Schimmel et Cie avait une densité de 0,939 et un pouvoir rotatoire de — 2°35. Elle était soluble dans 4,5 volumes d'alcool à 70 °/₀ et contenait 65 °/₀ de phénols. L'essence de la sarriette des jardins (*Satureja hortensis*) ne diffère pas beaucoup de celle de la sarriette des montagnes. D'après Schimmel, elle a une densité de 0,913 à 0,924 et contient du cymène et du carvacrol. Jahns a étudié cette essence, mais comme l'échantillon qu'il a eu entre les mains avait une densité de 0,898, il est probable qu'elle était falsifiée avec de l'essence de térébenthine. Il y a trouvé 30 °/₀ de carvacrol, avec des traces d'un second phénol, du cymène et un ou deux autres terpènes. L'essence de la sarriette des jardius est la même que celle de la sarriette des montagnes, ce qui s'explique facilement, le produit dominant dans les deux huiles étant le même, le carvacrol. On extrait également une essence de *Satureja thymbra*. Cette essence a une densité de 0,906 ; elle contient du pinène, du cymène, du dipentène et de l'acétate de bornyle.

ESSENCE DE BASILIC

Cette essence provient de la plante herbacée de ce nom (*Ocymum basilicum*), que l'on distille à l'état frais et qui, d'après Schimmel, donne 0,3 °/₀ d'huile essentielle ; cependant d'autres auteurs indiquent un rendement de 1,5 °/₀. Le premier de ces chiffres semble s'appliquer aux plantes allemandes, et le second aux essences fines de la Réunion et de Java. L'essence de basilic a un parfum exquis ; elle est employée dans la préparation de l'extrait de réséda. Elle a une densité de 0,909 à 0,990, et un pouvoir rotatoire compris entre + 15° et — 20°. Le seul de ses éléments dont parlent les anciens traités est le « camphre de

basilic », qui, avec le temps, se sépare de l'essence sous forme de cristaux. Dupont et Guerlain ont été les premiers à faire une étude approfondie de cette essence. Ils ont d'abord examiné une essence française et y ont trouvé du méthyl-chavicol (*estragol*) et du linalol gauche. Schimmel et Cie ont analysé une essence de la Réunion, et ont constaté également que son principal constituant était du méthylchavicol. Comme éléments secondaires, ils y ont identifié du pinène, du camphre et du cinéol. Toutefois, une essence provenant de plantes cultivées à Miltiz ne contenait que 25 % de méthylchavicol, et différait beaucoup, par son odeur, de l'essence de la Réunion. Cette essence contenait un peu de cinéol, ainsi qu'un alcool (probablement du linalol), mais pas de camphre. Il y a déjà longtemps que Dumas et Péligot firent connaître qu'ils y avaient découvert un hydrate de terpène cristallisé, mais ni Dupont ni MM. Schimmel et Cie n'ont pu l'y déceler. On a trouvé dans une essence de la Réunion des traces d'une substance cristallisée fondant à 64°, mais en trop petite quantité pour pouvoir en déterminer la nature. Les essences françaises et allemandes sont lévogyres, tandis que celle de la Réunion est dextrogyre et possède une odeur un peu plus camphrée que les essences d'Europe. De plus, elle ne contient pas de linalol. On ne sait pas d'une façon certaine si la plante de la Réunion est de l'*Ocymum basilicum* ou si elle appartient à quelque autre espèce.

ESSENCE D'HYSOPE

L'essence d'hysope, extraite de la plante de ce nom (*Hyssopus officinalis*) est un peu employée en parfumerie et dans la préparation des cordiaux. Sa densité est de 0,925 — 0,940 et son pouvoir rotatoire de — 19° à — 23°. Certaines régions montagneuses du Harz ont la réputation de produire les plantes qui fournissent l'essence la plus fine ;

mais les essences française et espagnole sont également très estimées.

L'essence de cataire est extraite de *Nepata cataria ;* sa densité est d'environ 1,040. — *L'essence de consoude*, tirée des tiges sèches de *Lycopus virginicus;* densité environ 0,924. — *L'essence de lierre terrestre* provient du *Glechoma chederacea ;* densité 0,925. — *L'essence de dictame* (américaine) est fournie par la plante appelée *Camila mariana ;* elle a une densité de 0,915 et contient probablement du thymol. Sa teneur en phénols est d'environ 40 °/₀.

Famille des Verbénacées

ESSENCE DE VERVEINE

La plupart des extraits de verveine du commerce sont des dissolutions d'essence de lemongrass qui a presque entièrement remplacé l'essence de verveine. La véritable essence de verveine ressemble beaucoup à l'essence de lemongrass par ses caractères généraux, mais elle a une odeur beaucoup plus fine. Elle a une densité d'environ 0,890 à 0,900 et est très riche en citral.

Les plantes qui fournissent cette essence sont la *Verbena officinalis* et la *Verbena triphylla* L.

MM. Roure-Bertrand fils ont publié les renseignements suivants sur la verveine (*Verbena triphylla* L.) et l'essence qui en a été obtenue : l'essence a été distillée pendant la floraison ; les racines ont fourni 0,014 °/₀ d'essence, y compris celle qu'on a retirée par extraction de l'eau de distillation ; les tiges en ont fourni 0,007 °/₀. L'essence obtenue des feuilles et de l'inflorescence a fourni les chiffres suivants :

	Essence des feuilles	Essence de l'inflorescence
Rendement $^0/_0$ de la plante fraîche. . .	0,195	0,132
α_D.	— 14°,16	— 8°,24
Ethers	3,5 %	3,2 %
Alcool combiné.	2,8 »	2,5 »
Alcool libre	16,5 »	13,8 »
Citral	35,4 »	29,6 »

Les éthers et l'alcool n'ont pas été déterminés dans l'essence elle-même, mais après traitement de celle-ci par une solution neutre de sulfite de sodium et de bicarbonate de sodium sur un échantillon séparé, débarrassé ainsi de son citral. Les chiffres obtenus de l'essence privée d'aldéhyde ont été calculés sur le total de l'essence.

En Espagne on tire de l'essence dite de « verveine » d'une plante connue sous le nom d'*Aloysia citriodora* ou de *Lippia citriodora ;* mais on ignore si cette plante est vraiment une verbénacée.

La *Lantana camara,* qui appartient également à la famille des verbénacées, fournit une huile essentielle d'une densité de 0,950 à 0,955 ; elle est inactive ou faiblement lévogyre.

Famille des Convolvulacées

ESSENCE DE BOIS DE ROSE

Les arbustes qui fournissent le bois de rose sont le *Convolvulus scoparius* L. et le *Convolvulus floridus* L. Ces deux convolvulacées végètent aux îles Canaries. On vend également sous le nom de bois de rose toute une série de bois odorants, tels que le bois de Assyris balsamifera L. (Burseracées, de la Jamaïque), il est appelé aussi bois de citron ; le bois de Triptolomœa (Légumineuses), du Brésil.

Le bois de rose est à peine odorant à la surface ; son parfum ne devient perceptible que lorsqu'on désagrège les fibres. Les glandes huileuses sont dispersées dans la masse et en si petite quantité que la distillation de cette matière est peu rémunératrice. L'essence d'ailleurs a une odeur trop faible pour être utilisée en parfumerie. On extrait l'essence par distillation avec de l'eau ; le bois ou les racines sont préalablement râpés et trempés dans l'eau. Le rendement en essence est de 0,2 à 0,3 °/₀. Celle-ci est un liquide épais, visqueux, jaune clair ou jaune foncé ; elle a une odeur agréable de rose et une saveur amère et aromatique. Sa densité varie entre 0,900 et 0,910 ; elle est lévogyre.

D'après Gladstone, elle contient 80 °/₀ d'un terpène, mais l'authenticité de l'échantillon examiné par ce chimiste n'est pas certaine. Il est probable qu'elle renferme une importante proportion d'un sesquiterpène. D'après Schimmel, cette essence se solidifie aux basses températures en une masse de cristaux aciculaires fondant à 11-12°. Elle est surtout employée pour parfumer les savons.

Le bois de rose femelle ou linaloé du Brésil fournit également une essence. Mais ce bois n'a aucun rapport avec le bois de rose mentionné ci-dessus.

L'essence de bois de rose qu'on trouve dans le commerce est le plus souvent un mélange de plusieurs huiles essentielles, dont l'odeur de rose est due à une addition d'essences de rose véritable et de géranium d'Inde.

Famille des jasminées

ESSENCE DE JASMIN

Le jasmin (*Jasminum officinale* L.) forme l'objet d'une culture importante dans le midi de la France. Cette espèce a été importée en Italie, probablement au XVIe siècle, de l'Asie-Mineure ou de l'Inde ; on a trouvé avantage à

greffer sur elle le *Jasminum grandiflorum* L. qui porte des fleurs plus grosses et plus odorantes. Ce dernier, également originaire de l'Inde, paraît avoir été introduit en Europe déjà avant le temps de Rheede, qui, dans son « Hortus malabaricus (VI, tab. 52), en donne une bonne gravure.

Le *Jasminum grandiflorum*, qu'on appelle jasmin d'Espagne, demande à être protégé, même en Provence, contre les rigueurs de l'hiver : à cet effet, on recouvre les petits arbustes d'une couche de terre. Comme on n'utilise que les fleurs, on rapproche les pieds en rangs assez serrés et on les laisse pousser jusqu'à 50 centimètres au-dessus de la surface du sol. Les jeunes pousses sont taillées au printemps. La floraison a lieu au mois d'avril.

« Le jasmin, dit Millon, est également cultivé avec beaucoup de succès en Algérie par les Maures qui en distinguent deux espèces : le jasmin turc dont la fleur est petite, et le jasmin d'Alger, dont la corolle large se double très souvent.

« Cette dernière variété a la préférence. Cet arbrisseau robuste jouit, sous le ciel africain, d'une grande longévité ; lorsqu'il étend librement ses rameaux, il croît comme la vigne et augmente ses productions chaque année, tandis que dans le midi de la France la vie de l'arbuste ne dépasse pas 10 ans. La fleur a une odeur douce et tellement saturée d'arome qu'elle donne de l'essence à la distillation. Ce résultat, que les parfumeurs de Grasse déclaraient impossible, s'obtient tous les jours sous nos yeux ; il suffit de répartir la première eau distillée à quatre ou cinq reprises sur des fleurs fraîches. Toutefois, la quantité d'essence est très petite ; elle représente le plus cher des parfums distillés ; elle se vend de 750 à 800 francs l'once (en 1854), et dans le détail, où elle est rarement pure, elle se paie encore bien plus cher. Malgré ce prix énorme, les frais de production et de manipulation absorbent presque tout le

profit. Cette essence, qui rappelle vraiment le jasmin, a toujours une odeur forte et légèrement empyreumatique ; elle ne soutient pas la comparaison avec la fleur fraîche, tandis que le parfum obtenu par l'éther en rappelle fidèlement la suavité ».

Le parfum du jasmin est généralement extrait par enfleurage ; il en est de même pour la tubéreuse, la jonquille, la jacinthe, etc., de sorte que leurs parfums ne sont connus dans le commerce que sous la forme de pommades ou d'extraits. Toutefois, si l'on traite la pommade de jasmin avec un dissolvant approprié, elle lui cède une quantité suffisante d'huile essentielle pour qu'on puisse en faire une étude complète.

Il existe des espèces très nombreuses de cette plante ; celle qui est généralement employée dans le midi de la France pour l'extraction du parfum est le *Jasminum grandiflorum* greffé sur plants de *Jasminum officinale* qu'on propage par boutures.

La composition de l'essence de jasmin a été l'objet de discussions. Verley [1], en épuisant la pommade par l'acétone et évaporant le dissolvant dans le vide, a obtenu 40 grammes d'essence qui, distillée dans le vide, a laissé 40 % de résidu et donné 60 % d'huile essentielle. Ce chimiste en a conclu que l'essence était composée de 10 % de linalol et de 90 % d'acétate méthylénique du phénylglycol ($C^9H^{10}O^2$). Ces recherches l'ont amené à prendre un brevet pour la production synthétique de ce corps. La spécification porte que, pour l'obtenir, on fait chauffer au bain-marie 50 grammes de phénylglycol, 30 grammes d'acide sulfurique dilué dans 125 grammes d'eau, et 100 grammes d'aldéhyde formique. Une fois purifié, le produit fond à 218° et possède une forte odeur de jasmin, dit le brevet.

D'autre part, Hesse et Muller, qui ont étudié un très grand nombre d'échantillons de cette essence, affirment

(1) *Comptes-rendus.*, 30 janvier 1899.

qu'elle ne contient pas trace de $C^9H^{10}O^2$, mais que son principal constituant est l'acétate de benzyle. Ils donnent les chiffres suivants pour dix échantillons d'essence qu'ils ont extraits eux-mêmes de la pommade.

N°ˢ	Rendement °/o	Poids spécifique	Pouvoir rotatoire	Éthers calculés	
				en acétate de linalyle °/o	en acétate de benzyle °/o
1	0,427	1,015	+ 2°,30′	95,4	73,0
2	0,457	1,018	+ 2°,30′	91,5	70
3	0,429	1,011	+ 2°,30′	95,0	72,9
4	0,473	1,009	+ 3°,30′	92,0	70,4
5	0,409	1,006	+ 3°,15′	90,3	69,1
6	0,395	1,007	+ 3°,10′	90,9	70,7
7	0,595	1,014	+ 3°,20′	92,8	71,0
8	0,490	1,012	+ 3°,10′	94,1	72,0
9	0,526	1,009	+ 3°,30′	95,4	73,0
10	0,480	1,015	+ 3°,20′	93,3	71,4

Ils ont étudié l'essence de jasmin avec beaucoup de soin et en ont dosé les éléments : ils sont arrivés à conclure que sa composition moyenne est la suivante :

	Pour cent
Acétate de benzyle	65
Acétate de linalyle	7,5
Alcool benzylique.	6
Linalol.	16
Autres corps odorants	5,5

Le travail de ces chimistes, qui est certainement la contribution la plus importante qui ait été apportée à l'étude chimique de cette essence, se trouve tout entier dans les *Berichte*, 1899, pp. 565 et 765.

Il y a un autre composé, facile à obtenir synthétiquement, qui a une odeur caractérisée de jasmin. Le groupe des composés du styrolène sont remarquables en ce qu'ils

possèdent souvent des odeurs de fleurs. Ainsi, les produits de substitution α du styrolène $C^6H^5 - CH = CH^2$, tels que le styrolène bromé $C^6H^5 - CH = CHBr$, ont ordinairement une odeur très nette de jacinthe. L'alcool styrylique $C^6H^5 - CH (OH) CH^2OH$ est identique au phénylglycol, base du brevet français que nous venons de mentionner. Quant à l'acétate de styrolyle secondaire, $C^6H^5 - CH (O - CO - CH^3)CH^3$, il a une odeur marquée de jasmin. Ce corps peut se préparer par l'action du brome sur l'éthylbenzène à l'ébullition. Le bromure produit, chauffé avec de l'acétate d'argent et de l'acide acétique glacial, donne dans ces conditions de l'acétate de styrolyle.

L'essence de jasmin artificielle, préparée en prenant pour base les faits indiqués ci-dessus, est maintenant un article commercial courant. Elle ressemble beaucoup à l'essence naturelle, tout en ayant un parfum moins délicat, et elle convient bien à la parfumerie fine.

Famille des Ericacées

ESSENCE DE WINTERGREEN

Origine. — L'essence de wintergreen est le produit de la distillation des feuilles de *Gaultheria procumbens*, tandis que l'essence de wintergreen du commerce est presque invariablement le produit de la distillation de l'écorce de bouleau (*Betula lenta*), qui appartient à la famille des Cupulifères (voir ci-dessus); ou bien encore c'est le salicylate de méthyle synthétique.

Le *Gaultheria procumbens* est une plante de l'Amérique du Nord, connue également sous les noms de *tea berry* et de *partridge berry*. Les feuilles fraîchement cueillies sont distillées dans des appareils rectangulaires faits de tonneaux de bois à fond en cuivre. Le rendement est de 0,5 à 1 °/₀; l'essence produite a une densité de 1,177

à 1,187 et est légèrement lévogyre (son pouvoir rotatoire est inférieur à — 1°). L'écorce de bouleau (*Betula lenta*) fournit à peu près la même proportion d'une essence qui ressemble tellement à la précédente qu'elle se vend maintenant sous le nom d'essence de wintergreen et remplace presque partout la véritable essence de gaulthérie. Dans la gaulthérie, l'essence est le produit de la décomposition d'un glucoside, la *gaulthérine*. La seule différence physique qui existe entre ces deux essences est que celle du *Betula lenta* est tout à fait inactive ; ces deux essences sont constituées par du salicylate de méthyle presque pur.

$$C^6H^4 \begin{cases} CO^2 - CH^3 \\ OH \end{cases}$$

Composition et propriétés chimiques. — Cahours est le premier chimiste qui ait publié sur l'essence de wintergreen des travaux qui méritent confiance ; mais on a montré que les résultats auxquels il est arrivé ne sont exacts qu'en partie. D'après lui, cette essence est composée d'environ 10 °/₀ de salicylate de méthyle et de 10 °/₀ d'un terpène qu'il a appelé *gaulthériline*. Son étude a probablement porté sur une essence falsifiée. Trimble et Schrœter (*Amer. Chem. Journ.*, 1889, p. 398) ont avancé que l'essence de wintergreen et celle de bouleau contiennent toutes deux des traces d'acide benzoïque et d'alcool éthylique, et en outre une quantité inférieure à 0,5 °/₀ d'un hydrocarbure (qui n'est pas le même dans les deux essences). Cependant Power et Kleber ont analysé un très grand nombre d'échantillons, et ils donnent le résumé suivant de leurs travaux :

« *Essence de gaultherie.* — Elle contient environ 99 °/₀ de salicylate de méthyle, ainsi qu'une petite quantité de paraffine, qui est probablement de la triacontane $C^{30}H^{62}$, une aldéhyde ou une cétone, un alcool qui semble être un alcool secondaire $C^8H^{16}O$, et un éther $C^{14}H^{24}O^2$. C'est peut-être

à ce dernier corps qu'est dù le pouvoir rotatoire de l'essence de gaulthérie ; on peut supposer que dans l'essence de bouleau ce corps se trouve modifié par suite de la fermentation qui produit l'essence. L'essence pure et fraîche de gaulthérie donne une déviation d'au moins — 0°25'' dans un tube de 100 millimètres.

« *Essence de bouleau* ou de *betula lenta*. — Cette essence renferme environ 99,8 °/₀ de salicylate de méthyle et à l'état brut ; elle contient aussi une petite quantité de la paraffine indiquée ci-dessus, $C^{30}H^{62}$; on y trouve encore de l'éther $C^{14}H^{24}O^{2}$, mais on n'y peut déceler l'alcool $C^{8}H^{14}O$, que contient l'essence de gaulthérie.

« L'essence de bouleau est toujours inactive.

« Ces deux essences ont une densité généralement comprise entre 1,180 et 1,187 à 15°C. Toutes deux, ainsi que le salicylate de méthyle obtenu par synthèse, forment une solution parfaitement claire avec 5 fois leur volume d'alcool à 70 °/₀ à la température d'environ 20°C ; ce caractère, ajouté à d'autres, est précieux lorsqu'il s'agit de s'assurer de leur pureté.

« Ni l'essence de gaulthérie ni celle de bouleau ne contiennent trace d'acide benzoïque ni de ses éthers ; elle ne renferment pas non plus de terpènes ni de sesquiterpènes. »

Les faits ci-dessus expliquent facilement la présence sur le marché de salicylate de méthyle artificiel qu'il est aisé de préparer par la combinaison de l'alcool méthylique et de l'acide salicylique. On a objecté que l'odeur de l'essence artificielle n'est pas aussi agréable que celle de l'essence naturelle, mais tant que l'acide salicylique employé à sa fabrication est pur, il n'y a rien à redire à la vente de l'essence artificielle. Comme elle vaut moins que la moitié du produit naturel du *Betula lenta*, et qu'il est impossible de découvrir les mélanges de ces deux produits, il ne faut pas s'étonner que les régions d'Amérique où l'on produit l'es-

sence de wintergreen se soient mises à faire venir de l'essence artificielle pour la lancer dans le commerce avec l'étiquette d'essence naturelle de wintergreen. Pour avoir une essence d'origine certaine, il faut donc s'adresser à une maison de confiance. La véritable essence de gaulthérie est légèrement lévogyre, tandis que l'essence de bouleau et l'huile synthétique sont inactives, leurs autres caractères physiques et chimiques sont les mêmes. Leur densité ne doit jamais varier en dehors des limites 1,177 et 1,187. Elles doivent donner une solution claire avec cinq fois leur volume d'alcool à 70 °/₀. Quand on les saponifie avec une solution de potasse alcoolique, on doit trouver un chiffre correspondant à au moins 98 °/₀ de salicylate de méthyle. L'acide salicylique mis en liberté par l'addition d'un acide au produit de la saponification doit fondre à 155°-157° après une seule recristallisation dans l'alcool. Si une essence présente ces caractères, c'est qu'elle ne contient pas de salicylate de méthyle préparé avec de l'acide salicylique impur.

Cette essence est souvent falsifiée avec de l'essence de pétrole ou d'huile légère de camphre, toutes deux faciles à déceler ; on la falsifie également avec de l'essence de sassafras ; mais, malgré sa densité élevée, cette dernière essence est facile à déceler, parce qu'elle abaisse le coefficient de saponification, et que son odeur caractéristique subsiste après que l'odeur de l'essence de wintergreen a été détruite par la saponification. Cette essence est assez employée en pharmacie, soit comme médicament, soit pour masquer l'odeur désagréable d'autres médicaments, mais on en utilise de plus grandes quantités pour aromatiser des sucreries telles que les bonbons américains à la gomme.

Dans une étude botanique sur la pensée commune (*Viola tricolor*) Schimmel et Cie (1) ont remarqué que les

(1) SCHIMMEL, *Bulletin* 1898, 1899 et avril 1904.

jeunes pousses de cette plante développent, par trituration entre les doigts, l'odeur de l'essence de wintergreen. Ils ont alors distillé une assez grande quantité de l'herbe fraîche fleurie et obtenu ainsi une huile essentielle qui sentait fortement l'essence de wintergreen et qui, d'après l'analyse qui en a été faite, se composait presque entièrement de salicylate de méthyle.

Les mêmes faits ont été observés par M. A. Desmoulière [1]. D'après ce dernier, le salicylate de méthyle n'est pas contenu comme tel dans la pensée, mais, comme dans le *Betula lenta* et d'autres plantes, sous forme d'un glucoside qui, en présence de l'eau et sous l'action d'un ferment, se décompose en salicylate de méthyle et en glucose. M. Desmoulière a réussi à extraire de la pensée (*viola tricolor*) un glucoside qui, chauffé avec l'acide sulfurique dilué ou bien soumis à l'action du ferment contenu dans la plante, se dissocia et fournit du salicylate de méthyle. Le glucoside, identique en tous cas, à la gaulthérine, n'a pu être obtenu qu'à l'état amorphe, tandis que le ferment (bétulase ou gaulthérase) n'a pas été isolé. S'appuyant sur ce fait que l'odeur d'essence de Wintergreen n'apparaît que par la trituration de l'herbe, M. Desmoulière conclut que le glucoside et le ferment sont localisés dans des cellules différentes du végétal, et pour cette raison ne peuvent agir plus tôt l'un sur l'autre. Il est probable que les mêmes conditions se rencontrent dans les autres violacées ; mais l'auteur n'a vérifié le fait que pour la pensée cultivée.

On a trouvé du salicylate de méthyle dans les plantes suivantes :

(1) *Journ. de pharm. et de chim.* 1904, p. 121.

Plantes fournissant du salicylate de méthyle

	Noms de ceux qui l'y ont découvert	Année de la découverte
Bétulacées		
Betula lenta L.	William Procter jeune	1844
Betula lutea du Michigan, selon toutes probabilités, mais le fait n'est pas encore prouvé.		
Lauracées		
Lindera Benzoïn Meissner. . . .	Schimmel et Cie	1885
Rosacées		
Spiræa ulmaria L.	Schneegans et Gerock	1892
Erythroxylacées		
Erythroxylon coca Lam.	von Romburgh	1894
Erythroxylon bolivianum (?). . .		
Polygalacées		
Polygala senega L.	Langbeck	1881
Polygala senega var. latif. Torr et Gray	L. Reuter	1889
Polygala baldwinii Nuttall . . .	J. Maisch	1890
Polygala variab. H.B.K. *albifl.* D. C.	van Romburgh	1894
Polygala javana D. C.		
Polygala oleifera Heckel		
Polygala serpyllacea Weihe (*depressa* Warden)	Bourquelot	1894
Polygala calcarea F. Schultz. . .		
Polygala vulgaris L.		
Pyrolacées		
Hypopitys multiflora Scop. (*Monotropa Hypop.* L.)	Bourquelot	1894
Ternstrœmiacées		
Thea chinensis	Schimmel et Cie	1897
Ericacées		
Andromeda Leschenaultii. . . .	Broughton	—
Gaultheria procumbens L. . . .	Cahours	1843
Gaultheria fragrantissima Wall .	Broughton	1867
Gaultheria punctata Blume . . .	Kœhler	1879
Gaultheria Leschenaultii D. C. . .		
Gaultheria leucocarpa Blume. . .		

ESSENCE DE LEDON

Le *Ledum palustre* fournit de 0,5 à 1 °/₀ d'huile essentielle. Cette plante végète dans les régions marécageuses de l'Amérique du Nord, de l'Asie et de l'Europe. On distille les feuilles et les rameaux fleuris ; on obtient ainsi une essence épaisse de couleur jaune rougeâtre, d'une odeur forte et d'une saveur âcre, déposant des cristaux à la longue. Cette essence semble être composée entièrement d'un alcool sesquiterpénique $C^{15}H^{26}O$, qu'on a appelé camphre de ledon, et d'un sesquiterpène qui est peut-être identique à celui qu'on obtient en traitant le camphre par des déshydratants, et auquel on a donné le nom de ledène. Le camphre de ledon forme de longues aiguilles blanches qui fondent à 104° et bouillent à 282° ; il est légèrement dextrogyre.

L'essence de ledon est très narcotique, et il paraîtrait qu'on en fait parfois un usage illicite en l'ajoutant à la bière pour la rendre plus enivrante. L'essence tirée des feuilles a une densité de 0,925 à 0,935, et celle extraite des rameaux fleuris une densité de 0,96.

M. Lomidsé (1) a essayé de séparer les cristaux de l'huile essentielle par la distillation sous pression de 20 millimètres et à 80° (?). La portion liquide bouillait à 282-286° et contenait une cétone de la formule $C^{15}H^{24}O$. Les cristaux restant dans l'appareil distillatoire fondaient à 106° et bouillaient dans une atmosphère d'acide carbonique à 281°. Leur composition était celle de la formule $C^{15}H^{25}OH$. Ce composé, qui pouvait bien être identique au camphre de ledon, s'oxydait facilement, mais ne contenait pas de double liaison.

(1) *Chem. Zeitung. Repert.*, 1903 p. 284. — SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1904.

Familles des Valérianées.

ESSENCE DE VALÉRIANE

L'essence ordinaire de valériane s'obtient par la distillation de la racine de *valeriana officinalis* dont le rendement est de 1 %. Autrefois, on la tirait presque exclusivement des plantes de Hollande et de Thuringe ; mais, depuis l'introduction de la racine japonaise (variété *angustifolia*) qui fournit de 6 à 7 % d'essence, on emploie celle-ci de préférence.

Les essences extraites de ces deux variétés sont tout à fait semblables, et peuvent être employées indistinctement.

Propriétés physiques et chimiques. — L'essence extraite des plantes d'Europe a une densité de 0,930 à 0,960, et un pouvoir rotatoire de — 8° à — 15°, tandis que celle qui est tirée de la variété japonaise (et qui est également connue sous le nom d'essence de Kesso) a une densité de 0,985 à 995, et fait dévier à gauche le plan de polarisation de la lumière à peu près du même nombre de degrés que l'essence d'Europe.

Pierlot a étudié cette essence il y a quelques années, mais, avec les connaissances que l'on a maintenant sur les huiles essentielles, on ne peut pas accepter ses résultats. Oliviero a analysé avec soin l'essence d'Europe ; il y a trouvé trois terpènes : le pinène, le camphène et le limonène ; du bornéol et ses éthers formique, acétique et isovalérianique, du terpinéol, et probablement un sesquiterpène, un alcool sesquiterpénique $C^{15}H^{26}O$, et un alcool cristallisé bivalent de la formule $C^{10}H^{20}O^{2}$, fondant à 132°. Bertram et Guildemeister ont analysé l'essence de Kesso et y ont trouvé trois terpènes : le pinène, le camphène et le dipentène, du terpinéol, du bornéol, de l'acétate de bornyle et de l'isovalérianate de bornyle, un sesquiterpène, une huile

bleue, qu'ils n'ont pas identifiée, et de l'acétate de kessyle $C^{14}H^{23}O - CO^2CH^3$. Ce corps est l'éther acétique de l'alcool kessylique $C^{14}H^{24}O^2$; c'est un liquide bouillant à 300°, dont on n'a pas encore fixé la place dans la classification chimique.

L'essence de valériane est très employée comme remède contre le choléra ; elle est aussi employée dans la fabrications des savons.

La *Valeriana celtica*, originaire des Alpes suisses et du Tyrol, donne une huile essentielle dont l'odeur rappelle le patchouli et la camomille. Sa densité est de 0,960 à 0,970. Le rendement est d'environ 1 °/₀. MM. Schimmel et Cie ont distillé un lot de racines mexicaines qui provenaient probablement de la *Valeriana mexicana*, connue dans le pays sous le nom de *cuittapatli*. L'essence produite avait une odeur désagréable d'acide valérianique ; sa densité était de 0,949 et elle était inactive. Elle semble être formée entièrement d'acide valérianique hydraté.

ESSENCE DE NARD

Cette essence, qui est la véritable essence de nard, ou de nard indien, a été successivement considérée comme provenant de différentes plantes, mais il semble hors de doute maintenant qu'elle est extraite du *Nardostachys Jatamansi*, plante qui croît sur l'Himalaya.

Kemp a distillé 25 kilogrammes de racines de cette plante et a obtenu 85 grammes d'essence, tandis qu'un autre lot de 45 kilogrammes lui a donné 425 grammes. C'est une essence jaune pâle, d'une densité de 0,975, et d'un pouvoir rotatoire d'environ — 20°. Quoique beaucoup de personnes considèrent son odeur comme désagréable, elle est très estimée comme parfum en Orient. Dans les pays occidentaux, elle est presque entièrement remplacée par l'essence de valériane.

Famille des composés

Cette famille fournit un grand nombre d'huiles essentielles, mais la plupart d'entre elles sont dénuées d'importance au point de vue commercial.

ESSENCE DE CAMOMILLE

Origine et propriétés. — Il y a deux espèces d'essences de camomille : l'essence de camomille romaine, provenant de la distillation des fleurs de l'*Anthemis nobilis*, plante originaire des contrées méridionales et occidentales de l'Europe, et cultivée en Allemagne, en Grande-Bretagne, en France et en Belgique ; et l'essence de camomille allemande, obtenue par la distillation des fleurs de *Matricaria chamomilla*.

L'essence de camomille romaine est extraite dans la proportion de 1 °/₀ des fleurs récemment desséchées. Quand elle vient d'être distillée, elle a une coloration bleue, mais elle prend ordinairement une couleur verdâtre ou jaune verdâtre avec le temps. Elle a une odeur et un goût caractéristiques, qui ne permettent pas de l'employer en parfumerie. Sa densité varie entre 0,905 et 0,915. Elle est composée principalement d'éthers des acides angélique et tiglique, deux acides isomères de la formule $C^5H^8O^2$. On y a trouvé les éthers suivants : l'isobutyrate d'isobutyle, l'angélate d'isobutyle, l'angélate d'amyle, le tiglate d'amyle, l'angélate d'hexyle, le tiglate d'hexyle et des éthers d'un alcool, appelé anthémol $C^{10}H^{15}OH$. On y trouve aussi des traces de ces alcools et de ces acides à l'état libre ; elles sont probablement dues à la décomposition des éthers pendant la distillation. Naudin (*Bull. Soc. Chim.*, XLI, p. 483) a retiré des fleurs, en les épuisant par l'huile légère de pétrole, deux substances cristallisées qui ne sont pas comprises dans la liste ci-dessus. Il appelle anthémène

une de ces substances, et la considère comme un hydrocarbure $C^{18}H^{36}$ de la série de l'éthylène. Elle forme des aiguilles microscopiques fondant à 63°.

L'essence de camomille allemande, extraite de *Matricaria chamomilla*, a une densité de 0,930 à 0,940. Elle est d'un bleu intense et tourne souvent au bleu verdâtre avec le temps. C'est un liquide épais, qui devient demi-solide par le refroidissement ; il commence à s'épaissir à 14° et se congèle à 1°. Cette essence est soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90 °/₀. D'après des recherches assez anciennes, qui ne méritent pas confiance, cette essence serait composée de chamomillol, $C^{10}H^{16}O$, d'un terpène, et de trichamomillol $C^{30}H^{49}O^{3}$ (qui serait la partie bleue de l'essence). En réalité, les seuls constituants qu'on y ait identifiés sont des éthers de l'acide caproïque, avec des traces de leurs produits de décomposition, ainsi qu'un hydrocarbure solide ou un mélange d'hydrocarbures solides, auxquels est probablement due la solidification de l'essence à basse température. Ce corps (ou ce mélange) fond à 53°-54° et à l'état de pureté parfaite il est complètement incolore.

Schimmel et Cie considèrent que c'est un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures de la série de la paraffine. Ce mélange contient peut-être les corps précédemment extraits de la camomille romaine par Naudin (voir ci-dessus). On ne connaît pas la nature exacte de l'élément bleu de cette essence. Il est probablement identique à celui qui est contenu dans l'essence d'absinthe.

L'essence de camomille est souvent falsifiée avec des essences de cèdre et de térébenthine, et, d'après certains auteurs, avec de l'essence de mille-feuille. Une partie de l'essence du commerce est composée simplement d'essence de térébenthine ou de citron ou d'un mélange de ces essences, distillées sur des fleurs de camomille. Cette coutume répréhensible de vendre à bon marché des produits de mauvaise qualité sous de fausses désignations est adoptée même par

des maisons qui ont bonne réputation ; elles offrent dans leurs prix-courants « de l'essence de camomille » et de « l'essence de camomille additionnée d'essence de citron » ; ce mélange est coté à un prix environ cinq fois moins élevé que l'essence de camomille pure.

ESSENCE DE PYRÈTHRE

Le pyrèthre commun, *Pyrethrum parthenium* (*Matricaria parthenium*), donne une huile essentielle d'une odeur forte, caractéristique, d'une densité de 0,900 à 0,960. La plante fleurie et distillée à l'état frais rend environ 0,07 à 0,4 % d'essence.

La plante desséchée donne un peu moins d'essence que la plante fraîche. Chautard a étudié cette plante et a découvert qu'elle contient un corps oxygéné ressemblant au camphre. Selon toutes probabilités ce corps oxygéné est un mélange de camphre et de bornéol. Schimmel et Cie ont obtenu par la distillation de cette plante 0,068 % d'essence d'une densité de 0,960. Même à la température ordinaire, elle contenait une quantité considérable de cristaux hexagonaux, qui semblent être constitués par du bornéol. Ils y ont constaté la présence d'éthers de bornyle, mais n'ont pas pu y découvrir le camphre.

ESSENCE D'ABSINTHE

Origine. — Cette essence est extraite par distillation de l'*Artemisia absinthium*, grande plante de 0m.60 à 1 mètre de haut, pubescente, d'un gris cendré, qui végète dans les lieux arides des régions montagneuses de l'Europe, du nord de l'Afrique et de l'Asie. Cette plante est cultivée en France et dans l'Amérique du Nord ; mais la culture modifie en partie ses propriétés. Son rendement en essence varie de 0,2 à 0,9 %.

Propriétés physiques et chimiques. — L'essence d'absin-

the constitue un liquide verdâtre ou bleuâtre, et possède une odeur et une saveur caractéristiques. Sa densité varie entre 0,925 et 0,935. Son composant principal est une cétone, la thuyone. Schimmel et C[ie] ont étudié cette essence dans leur laboratoire de Garfield, près de New-York. L'huile analysée était d'un vert foncé et avait une densité de 0,932. Elle a été traitée par une solution concentrée de bisulfite de soude pour éliminer la thuyone, puis saponifiée avec de la soude alcoolique. Après avoir enlevé l'alcool par distillation, on traita l'huile saponifiée par un courant de vapeur d'eau. Le résidu, en partie soluble dans l'éther, abandonne l'eau des sels de soude d'où l'on a pu retirer les acides palmitique, isovalérianique et acétique.

Quant à la fraction de l'essence distillée à la vapeur d'eau, on la soumit à plusieurs rectifications dans le vide, puis sous la pression atmosphérique, et on put ainsi isoler une très petite quantité d'un liquide distillant entre 158°-168° dans lequel on reconnut la présence du *phellandrène*. Le pinène n'a pu être caractérisé avec certitude.

Dans la fraction passant de 200 à 205°, on a isolé de la thuyone qui avait échappé à l'action du bisulfite et dans celle distillant de 210 à 215° on a réussi à caractériser un alcool éthérifiable au moyen de l'acide acétique. Régénéré de son éther et soumis à l'oxydation, il donna naissance à de la thuyone; on se trouvait donc en présence d'*alcool thuyilique* ou *tanacétylique*.

Dans une autre fraction, assez abondante et passant entre 260 et 280°, on put constater la présence du cadinène, caractérisé par son chlorhydrate fondant à 117°-118°. Enfin en déterminant le coefficient de saponification de l'essence primitive et de l'essence acétylée, les auteurs ont établi la teneur de cette essence en alcool thuyilique et en éther acétique correspondant; ils ont ainsi trouvé 17,6 % d'acétate de thuyile correspondant à 13,9 % d'alcool thuyilique

éthérifié, et au total 24,2 % d'alcool tanacétylique, tant à l'état libre qu'à l'état combiné.

Certaines essences provenant du midi de la France accusent une composition bien différente. MM. Roure-Bertrand fils (1) ont analysé deux échantillons distillés par eux d'absinthe sauvage provenant des montagnes de Caussols (Alpes-Maritimes), l'un datant de 1900, l'autre de 1905. Ces analyses ont donné les résultats suivants :

	1900	1905
Ethers	9,0 %	5,5 %
Alcool combiné	7,0 »	4,3 »
Alcool libre	71,9 »	76,3 »
Thuyone	8,4 »	3,0 »

Ces essences ne renferment donc que de faibles quantités de thuyone, leur composant principal est de l'alcool thuyilique.

Une autre essence tirée de plantes semées à Grasse, et distillée également par MM. Roure-Bertrand fils, présente la composition suivante : Ethers 35,6 % ; alcool combiné 27,9 % ; alcool libre 12,3 % ; thuyone 7,6 %. On voit que ces essences ne renferment, à l'inverse de ce qui a lieu pour les essences d'Amérique et de la région parisienne, que de faibles proportions de thuyone. Par contre, elles sont très riches en principe alcoolique. Ce n'est donc pas la thuyone, mais bien le thuyol, qui en est le constituant principal.

L'essence d'absinthe est souvent falsifiée, en général avec de l'essence de térébenthine. La meilleure manière de déceler cette substance est de distiller 10 % de l'essence (Schimmel.

(1) Roure-Bertrand fils, *Bulletin semestriel*, avril 1906, p. 34.

Cette fraction doit former une solution claire quand on la mélange avec le double de son volume d'alcool à 80 %, ce qui n'est pas le cas quand elle contient une quantité même très petite d'essence de térébenthine. L'essence d'absinthe exerce une action tonique et stimulante sur les organes de la digestion ; et elle est aussi employée parfois comme médicament externe. Elle entre dans la composition de la liqueur bien connue sous le nom d'absinthe.

ESSENCE DE SEMEN-CONTRA

L'essence ordinaire de semen-contra (*Oleum cinæ*) est le produit de la distillation des sommités fleuries de l'*Artemisia maritima ;* toutefois d'autres espèces sont probablement employés à la fabrication de l'essence du commerce. L'essence de « semen-contra d'Amérique » est le produit d'une *chenopodée* (voir ci-dessus). Cette plante est originaire de l'Orient et de la Russie méridionale ; le semen-contra du Levant est le plus estimé. Le principal constituant du semen-contra est la santonine, le vermifuge bien connu. La plus grande partie, sinon la totalité, de l'essence que l'on trouve dans le commerce provient des fabriques de santonine, et ne diffère que légèrement, dit-on, de l'essence provenant de la distillation directe des semences et dont on n'a pas extrait la santonine. C'est là, toutefois, une chose fort douteuse. Le rendement en essence est d'environ 2 %. C'est une essence épaisse qui va du jaune au jaune brun, facile à décolorer par la rectification ; elle a une densité de 0,930 à 0,935. Elle a été l'objet de nombreuses recherches, dont les résultats sont très discordants, sans doute parce qu'on s'est adressé à différentes espèces d'*Artemisia*, ou parce qu'on a eu affaire à des essences falsifiées. Völckel (*Annalen*, LXXXVIII, p. 312) dit qu'elle est constituée par un mélange de deux corps, auxquels il a assigné les noms de cinébène et de camphre de cinébène,

sans donner de preuve bien nette de leur pureté. Kraut et Walhlfors (*Annalen*, CXXVIII, p. 293) ont trouvé que le principal constituant de cette essence est une substance ayant pour formule $C^{10}H^{18}O$. Cette substance est évidemment du cinéol qui, il n'y a plus lieu d'en douter, est le principal constituant de cette essence. Faust et Homeyer (*Journ. Chim. soc.*, 1875, p. 371) ont assigné au principal constituant de l'essence qui nous occupe la formule $C^{10}H^{16}O$. Hell et Stürcke (*Berichte*, XVII, p. 1970), dont les recherches ont porté sur l'essence tirée de l'*Artemisia vahliana*, une des espèces qui servent à faire l'essence de semen-contra du Levant, ont eux aussi affirmé la présence dans cette essence du cinéol $C^{10}H^{18}O$. La présence du cinéol y a été également signalée par Wallach et Brass (*Annalen*, CCXXV, p. 291) qui, en outre, ont retiré de cette essence un terpène, probablement du dipentène. On y rencontre également un autre corps oxygéné, qui est peut-être un composé contenant de l'acide propionique, mais il n'a pas encore été isolé.

AUTRES ESSENCES D'ARTEMISIA

L'*Artemisia Barrelieri* fournit une huile essentielle d'un poids spécifique d'environ 0,920 et contenant de la thuyone. L'*Artemisia glacialis*, « l'absinthe des montagnes », connue dans le commerce sous le nom de « Génépi des Alpes », donne moins de 0,5 °/₀ d'une essence d'une densité de 0,964 à 970, qui à 0° prend la consistance du beurre. On a proposé de la faire entrer dans la composition de liqueurs imitant la Bénédictine et la Chartreuse. L'*Artemisia vulgaris* donne l'essence connue sous le nom « d'essence d'armoise commune », liquide d'un poids spécifique de 0,905 à 0,910, contenant du cinéol. L'*Artemisia abrotanum* est l'aurone de nos jardins ; elle donne une petite quantité d'une huile essentielle odorante. L'*essence d'estragon* est le produit de l'*Artemisia dracunculus*. Cette plante est originaire de Si-

bérie et est cultivée en Europe. La plante à l'état frais fournit un rendement de 0,1 à 0,4 % ; l'herbe desséchée donne de 0,2 à 0,8 % d'essence. Schimmel et Cie, qui ont cultivé cette plante herbacée dans leurs plantations de Miltitz, donnent les chiffres suivants pour trois échantillons qu'ils ont distillés eux-mêmes :

	Densité	Pouvoir rotatoire
1	0,923	+ 5°15′
2	0,932	+ 8°10′
3	0,906	+ 5°45′

ESSENCE DE TANAISIE

Cette essence s'obtient par la distillation de la plante herbacée de ce nom (*Tanacetum vulgare*), qui est originaire d'Angleterre, mais qui est cultivée également en France, en Allemagne, aux Etats-Unis, etc. La plante à l'état frais donne environ 0,1 à 0,2 d'essence, et la plante desséchée environ le double. Sa densité varie entre 0,925 et 0,950. Le pouvoir rotatoire de l'essence anglaise est d'environ — 25° à — 35°, tandis que celui des essences des autres pays est compris entre + 30 et + 45°. La première étude approfondie faite sur cette essence est due à Bruylants (*Berichte*, XI, p. 450), qui dit qu'elle contient une aldéhyde $C^{10}H^{16}O$, à laquelle il a donné le nom de tanacétylhydrine. Semmler a étudié ce corps et a montré que c'était une cétone ; il a changé son nom en celui de tanacétone. D'après Wallach, la tanacétone est identique à la cétone de l'essence de thuya, qu'il avait déjà appelée thuyone. Schimmel et Cie ont trouvé dans cette essence des traces de bornéol et un peu de camphre lévogyre, fait déjà signalé par Persoz (*Comptes-Rendus*, XIII, p. 436). L'essence anglaise, qui est fortement lévogyre, contient beaucoup plus de camphre que

l'essence américaine ordinaire. Un échantillon distillé par Sawyer et étudié par Schimmel et C[ie] qui l'ont refroidi jusqu'à 0° dans ces conditions, a déposé une quantité considérable de camphre.

L'essence de tanaisie est employée à parfumer les préparations pour la toilette ; l'essence américaine de bonne qualité vaut environ 38 francs le kilogramme.

La tanaisie basalmique (*Tanacetum balsamica*) donne environ 0,07 °/₀ d'huile essentielle. Celle-ci est extraite par distillation de la plante cultivée en fleurs. D'après Schimmel et C[ie] (¹), un échantillon qu'ils ont distillé eux-mêmes avait une densité de 0,943, et un pouvoir rotatoire de — 53°-48 à 16°. Indice de saponification, 21. Cette essence possède une odeur balsamique agréable, peu caractéristique, rappelant celle de la tanaisie ordinaire. A froid, il se forme à sa surface des petits cristaux ayant l'aspect de paraffine. Elle n'est pas soluble dans l'alcool à 80°, mais dans 1-2 volumes d'alcool à 90° elle donne une liqueur qui, par addition ultérieure d'alcool, se trouble et laisse déposer des flocons blancs (paraffine ?).

L'essence étudiée par MM. Schimmel et C[ie] distilla entièrement entre 207° et 283° et se fractionna de la façon suivante :

de 207° à 220°	10,4 °/₀
220° à 230°	16,8 »
230° à 240°	18 »
240° à 250°	12,4 °/₀
250° à 283°	21,2 »
Résidu	21,2

ESSENCE D'ACHILLEA

L'*Achillea coronopifolia*, d'après Willdenow, fournit une essence bleu foncé d'un poids spécifique de 0,924, possédant une forte odeur de tanaisie. L'*Achillea moschata*

(¹) SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1907.

donne l'essence connue sous le nom d'*essence d'ive*, dont le poids spécifique est de 0,932. C'est une essence bleu clair contenant du cinéol. L'*Achillea millefolium* fournit de 0,07 à 0,13 de l'essence dite de millefeuille, dont le poids spécifique est compris entre 0,905 et 0,925. Cette dernière essence contient aussi du cinéol et une quantité très considérable de la matière colorante bleue si caractéristique de cette série d'essences. L'*Achillea nobilis* et l'*Achillea ageratum* servent aussi, dit-on, à la préparation de l'essence de millefeuille.

ESSENCE D'ARNICA

Les fleurs et les racines de l'*Arnica montana* fournissent également des huiles essentielles ; le rendement des premières est de 0,1 %, celui des dernières s'élève jusqu'à 1 %. Cette plante est originaire d'Europe ; elle croît dans les montagnes de Suisse et d'Allemagne et dans les plaines des pays septentrionaux du continent européen. On la rencontre aussi dans l'Asie du Nord et dans les régions Sud-Ouest de l'Amérique.

L'essence tirée des racines, qui n'atteint que le dixième environ de la valeur de l'essence tirée des fleurs, est légèment lévogyre. Son pouvoir rotatoire est d'environ — 2°, et elle a une densité qui va de 0,990 à 1,000. On a étudié les propriétés chimiques de cette essence, et on y a découvert les corps suivants : de l'isobutyrate de phlorol $C^8H^8(OC^4H^9)^2$, l'éther méthylique de la thymohydroquinone $C^{10}H^{12}(OCH^3)^2$ et l'éther méthylique du phlorol $C^8H^9(OCH^3)^2$.

L'essence extraite des fleurs est bleue ou vert bleuâtre quand elle est fraîche, avec le temps elle passe au jaune ou au brun. Sa densité est de 0,905 à 0,910. Exposée au froid, elle devient solide ou demi-solide par suite de la présence d'une paraffine. Elle contient aussi des éthers des acides

laurique et palmitique. Ces essences ne trouvent d'emploi qu'en médecine, et cela en petites quantités.

ESSENCE DE CARLINE

Cette essence est extraite par la distillation de la racine d'un chardon, le *Carlina acaulis* L., originaire de l'Europe centrale. C'est une essence foncée, d'une odeur et d'une saveur aromatiques, et d'une densité de 1,030 à 1,040.

L'essence de carline a été étudiée récemment par Semmler (1) d'une part, et de l'autre par Gadamer (2). L'essence examinée par Semmler avait une densité de 1,0333 à 19° et un indice de réfraction de 1,56960. Il en a isolé 12 à 15 °/₀ de carlinène, un sesquiterpène monocyclique $C^{15}H^{24}$, bouillant à 139-141° sous une pression de 20 millimètres; densité à 23° 0,8733; n_D 1,492. Les fractions supérieures de l'essence ont laissé déposer de l'acide palmitique (fondant à 62°). Le principal constituant de l'essence est représenté par l'oxyde de carline $C^{13}H^{10}O$, bouillant à 167-168° sous une pression de 20 millimètres. Des essais entrepris en vue d'établir la nature de l'atome d'oxygène sont restés sans résultats. Par contre, l'oxydation du corps par le permanganate de potasse fournit de grandes quantités d'acide benzoïque. La réduction au moyen d'alcool et de sodium conduisit au dérivé tétrahydrogéné $C^{13}H^{14}O$ qui, oxydé par le permanganate de potassium, donna l'acide γ-phénylbutyrique. D'après les propriétés du dérivé tétrahydrogéné, Semmler soupçonna dans la partie enlevée par l'oxydation le noyau furanique. Il en résulte que le corps $C^{13}H^{14}O$ devrait être un 1-phényl-3-α-furylpropane. La synthèse de cette combinaison, effectuée immédiatement après, démontra que cette hypothèse était exacte.

(1) *Berichte*, 1906, p. 726. — Schimmel, *Bulletin*, avril 1906.
(2) *Arch. der Pharm.*, 1903, p. 44.

ESSENCE DE COSTUS

La racine de l'*Aplotaxis Lappa*, plante originaire des régions orientales de l'Inde, fournit environ 1 °/₀ d'une essence douée d'une odeur caractéristique rappelant celle de l'iris ou de la violette. Cette plante, à laquelle Decaisne a donné le nom ci-dessus, est identique à l'*Aplotaxis auriculata* (De Candolle), à l'*Auclandia Costus* (Falconer) et à la *Saussurea hypoleuca* (Sprengel). Elle végète à des hauteurs de 2 000 à 3 600 mètres dans la région nord-ouest de l'Himalaya; on la trouve en abondance vers l'est jusqu'à Sikkim et vers l'ouest jusqu'à Cachemire et à Lahore. L'essence de costus est d'une couleur jaune clair, d'une densité de 0,980 à 0,987 et d'un pouvoir rotatoire de + 15° à + 16°. Elle commence à bouillir à 275°, et la moitié environ passe au-dessous de 315°, température à laquelle elle commence à se décomposer. Avec le temps elle prend une odeur désagréable que MM. Schimmel et Cie prétendent faire disparaître par un procédé tenu secret. Cette essence est utilisée dans la parfumerie fine; elle vaut environ 500 francs le kilogramme.

ESSENCE D'EUPATORIUM

L'*Eupatorium fœniculaceum* est très répandu dans l'Amérique du Nord et dans l'Amérique du Sud : on distille la plante tout entière. Cette essence est jaune clair; et son odeur, semblable à celle du poivre, est toute différente de celle de l'essence du fenouil commun. Son poids spécifique est d'environ 0,935 et son pouvoir rotatoire d'environ + 18°. Elle contient une grande proportion de phellandrène.

ESSENCE DE SOLIDAGO

Le produit connu dans le commerce sous le nom d'*Oil of golden Rod* (essence de Solidago, verge d'or) ne provient pas d'une seule espèce de Solidago ; elle est le produit de

la distillation mixte des espèces les plus diverses de Solidago. Ces espèces sont très nombreuses aux Etats-Unis : M. A. Gray (1), dans sa flore du nord des Etats-Unis, n'en décrit pas moins de 42. D'après M. Parry, l'espèce communément employée pour la fabrication de l'essence est le *Solidago odora*. Le même auteur a examiné une essence authentique provenant du *Solidago canadensis;* cette essence avait une densité de 0,859 et un pouvoir rotatoire de — 11°,10. Elle contenait 85 % de terpènes, parmi lesquels du pinène en proportion prépondérante, du phellandrène, du dipentène, et probablement un peu de limonène. On y a trouvé, en outre, 10 % de bornéol, 4 % d'acétate de bornyle et du cadinène. L'essence de *solidago odora* contient beaucoup moins de terpènes.

Schimmel et Cie (2) ont analysé deux essences de Solidago qu'ils avaient reçues d'Amérique. L'une, désignée simplement sous le nom générique d'*Oil of golden Rod*, a une couleur jaune pâle et un arome frais et agréable. Sa densité est de 0,8904 à 15° ; son pouvoir rotatoire de — 15°34, son indice d'éther de 34,2 et, après acétylation, de 59,9. L'essence ne se dissout pas clairement dans 10 volumes d'alcool à 90° et, même si on emploie de l'alcool à 95°, la solution n'est claire qu'au début ; l'addition de plus de 1,5 volumes d'alcool produit aussi un trouble. Les éthers de l'essence, à en juger par l'odeur, sont constitués en majeure partie par de l'acétate de bornyle dont la teneur, calculée au moyen de l'indice d'éther mentionné ci-dessus, s'élève à 12 %.

Malheureusement, il a été impossible d'apprendre si l'essence provenait de *Solidago odora* Aïton, ce qui serait d'autant plus vraisemblable que, en Amérique, le nom d'*Oil of*

(1) Asa Gray, *Manual of the botany of the northern United States*, p. 246.

(2) Schimmel, *Bulletin*, avril et octobre 1906.

golden Rod s'applique spécialement aux distillats de cette plante.

Le deuxième échantillon provenait du *Solidago nemoralis*. L'essence, de couleur vert olive clair, possédait une odeur particulière, rappelant un peu celle de l'essence de cyprès. Ses constantes sont les suivantes : Densité à 15° 0,8799 ; α_D — 23°,10 ; indice d'éther 14,4 ; indice d'éther après acétylation 38,2. L'essence se dissolvait avec trouble dans environ 7 volumes et plus d'alcool à 95°.

Le *Solidago rugosa* donne une essence dont l'odeur rappelle celle de l'Origan et qui diffère sensiblement de l'essence fournie par le *Solidago canadensis*.

ESSENCE DE PULICAIRE

Cette essence, connue aussi sous les appellations d'essence d'érigeron, est extraite de l'*Erigeron canadensis*, plante très répandue dans l'Amérique du Nord, et désignée suivant les régions sous les noms de Horseweed, de fleabane, de butterweed, de colt's tail, etc. On distille la plante en fleurs et à l'état frais ; le rendement n'est que d'environ 5 %. L'essence est jaune clair et possède une odeur aromatique ; sa densité est de 0,850 à 0,890, et son pouvoir rotatoire d'environ + 50°. Les constituants connus de cette essence sont un terpène, le limonène, et le terpinéol.

ESSENCE D'AUNÉE

On l'obtient par la distillation de la racine de ce nom (*Inula helenium*) dont le rendement est de 1 à 2 %. Cette plante, originaire de l'Asie et de la Sibérie méridionales, se trouve également très répandue dans l'Europe méridionale et dans l'Amérique du Nord. D'après Marpmann (*Arch. Pharm.*, xxv, p. 826), l'essence d'aunée contient de l'hélénine C^6H^8O, de l'anhydride alantique $C^{15}H^{20}O^2$, et de l'alantol $C^{20}H^{32}O$. D'après Keallen, elle est composée d'un corps

liquide, $C^{10}H^{16}O$, qu'il appelle alantol, et d'un corps solide $C^{15}H^{22}O^{2}$, qui est identique à l'anhydride alantique de Marpmann. D'après Schimmel et Cie, l'hélénine est identique à l'acide alantique, et sa formule est $(C^6H^8O)^x$. Les constituants probables de cette essence sont donc l'acide alantique, l'anhydride alantique et l'alantol, tous corps qui n'ont pas encore reçu leur place dans la classification chimique.

L'*essence d'Helichrysum* provient de l'*Helichrysum* Stoechas ; cette plante herbacée est distillée en fleurs.

L'essence d'helichrysum a une densité de 0,873, et contient probablement du pinène.

L'*essence de Kiku* s'obtient par la distillation des feuilles du *Pyrethrum indicum*. C'est un liquide d'une densité de 0,880 à 0,890 environ.

L'*essence de Jacobée* est extrait de l'*Ambrosia artemisifolia* ; cette plante, qui est distillée en fleurs, donne moins de 0,1 % d'essence. Sa densité est de 0,870, et son pouvoir rotatoire, de — 26°.

Famille des Caprifoliacées

ESSENCE DE SUREAU

L'*essence de sureau* se rencontre rarement dans le commerce. On l'a obtenue en distillant les fleurs fraîches avec de l'eau et en extrayant l'eau chargée d'essence par de l'éther de pétrole. Elle forme une masse verdâtre demi-solide, douée d'une odeur pénétrante. D'après des travaux très anciens du Dr Gladstone, elle donne de l'hydrogène sulfuré quand on la distille sans eau, et contient un terpène ainsi qu'une substance solide cristallisée.

III. — POLYPÉTALÉES

Famille des Ombellifères

Nous croyons devoir traiter également ici de deux essences

fournies par la famille des *Magnoliacées*, à cause de leurs rapports avec l'essence d'anis.

ESSENCE D'ANIS

On connaît dans le commerce deux essences d'anis presque identiques par leur composition et leurs propriétés : l'une est extraite des graines de *Pimpinella anisum* L (Ombellifères) et constitue l'essence d'anis proprement dite ; l'autre, tirée des fruits de l'*Illicium verum* (Magnoliacées), est l'essence d'anis étoilé ou badiane. Nous désignerons la première sous le nom d'essence d'anis, la seconde sous le nom d'essence de badiane.

L'anis est originaire de l'Asie Mineure et de l'Egypte ; il est cultivé en France, en Russie, en Allemagne, en Espagne, à Malte, en Grèce, en Bulgarie, au Chili et au Japon. C'est la Russie qui produit la plus grande partie de l'anis employé pour la distillation ; l'Espagne en exporte également des quantités importantes.

Pour extraire l'essence de l'anis, on hydrate fortement les graines et on les laisse ainsi en tas pendant 12 à 24 heures, en pelletant fréquemment. L'anis ne doit pas être concassé, car l'essence s'écoulerait des cellules ainsi ouvertes et ne tarderait pas à se résinifier. La distillation se fait le mieux avec de la vapeur d'eau. Les condenseurs demandent ici une surveillance toute spéciale, car l'essence d'anis précipite un stéaroptène à 10° C., qui viendrait obstruer le serpentin par une température trop basse.

Le rendement varie entre 2,5 et 3 °/₀. En Europe, l'essence obtenue par la distillation d'anis provenant des pays ci-après a donné les résultats suivants : (Schimmel)

Anis du Chili	1,9 à 2,6
» de Macédoine	2,2
» du Mexique	1,9 à 2,1
» de Russie	2,4 à 3,2
» de Syrie	1,5 à 6,0

Anis d'Italie	2,7 à 3,5
» de Moravie	2,4 à 3,2
» de la Prusse Orientale.	2,4
» d'Espagne	3,0
» de Thuringe	2,4

On extrait aussi de l'essence des balles d'anis, mais elles ne rendent que 0,34 à 1 °/₀ d'essence, et celle-ci contient une plus grande quantité de stéaroptène que l'essence des graines. Schimmel et Cie distillent 7 000 kilogrammes d'anis par jour et obtiennent 200 kilogrammes d'essence. De celle-ci, ils extraient l'anethol pur à froid ; ce produit a les mêmes applications que l'essence d'anis la plus pure et la plus fine.

Les résidus de la distillation sont donnés au bétail.

ESSENCE DE BADIANE

L'*anis étoilé* (ou badiane) se rencontre surtout dans la Chine méridionale, dans l'Annam et au Tonkin. Les premiers renseignements sûrs au sujet de l'habitat de cette plante ont été fournis par M. Piry dans son rapport sur le commerce de Pakhoo pendant les années 1878-1879, rapport dans lequel il dit que les fruits de la badiane, apportés à Kin-Chou et à Pakhoï pour être expédiés de là en Europe, viennent du Kouang-Si et principalement de Lungchou sur les frontières de l'Annam, et de Po-sé sur la Rivière de l'Ouest.

L'arbre à badiane que les Annamites appellent Bas-Gaé-Qua ou Tua-Hoï appartient à la famille des magnoliacées ; sa tige est droite, ressemblant à celle du peuplier, il atteint jusqu'à 12 mètres de hauteur et 50 centimètres de diamètre.

L'écorce est lisse, le bois blanc, et ligneux il sert rarement aux constructions ; les racines sont rampantes, ne s'enfonçant jamais à plus d'un mètre cinquante centimètres. Les branches de l'arbre sont bien lisses, peu nombreuses, disposées parallèlement, à peu près comme celles de l'eucalyptus, elles ont peu de ramifications, les brindilles sont courtes et complètement garnies de feuilles.

La feuille est une lancéolée, à nervures parallèles, le dessus est lisse, le dessous rugueux. La fleur est petite, à forme de calice, d'une couleur blanc jaunâtre. Le fruit affecte exactement la forme d'une étoile à 5, 8 ou 9 branches. Chaque branche contient une graine, celle-ci a exactement la forme d'une graine de lin, mais elle est trois fois plus grosse ; comme la première, elle est onctueuse au toucher. De toutes les parties de l'arbre, se dégage un fort parfum de badiane ou d'anis.

Culture. — Le Qua-Hoï pousse particulièrement dans les régions montagneuses sur les pentes recouvertes de terre végétale. Les beaux arbres sont à flanc de coteaux ; jamais dans les vallées ni sur les sommets. Le sol qui lui convient est un sol argilo-calcaire peu humide. L'arbre ne nécessite ni taille, ni émondage, ni culture, ni engrais après la plantation ; pourtant, on le trouve rarement à l'état sauvage, isolé dans les forêts, et partout où on le rencontre, la régularité des distances entre chaque atteste que la main de l'homme y a travaillé.

Les indigènes le cultivent surtout sur les montagnes environnant Hà-Lung, Dong-Dang, Van-Quam et Pho-Vi.

Chose à remarquer, tous les coteaux à flanc desquels se trouve l'arbre à badiane sont exposés au Nord, bien que les vents dominants de la région viennent du Nord-Est. L'arbre à badiane ne craint pas trop les gelées. La graine de badiane se sème en avril dans un terrain fumé. On creuse des trous de 20 centimètres de diamètre et de 10 centimètres de profondeur et l'on dispose dans chacun d'eux une dizaine de graines que l'on recouvre de terre végétale. Un mois après environ, l'arbre sort de terre ; quelques temps après on enlève les jeunes pousses qui pourraient nuire au parfait développement des plus vivaces et on abandonne à lui-même le jeune arbuste qui, au bout de 2 ans, atteint 20 centimètres et après 3 ans 30 centimètres.

C'est à l'une de ces deux époques que l'on transplante la badiane. Les arbustes sont repiqués avec soin, à flanc de coteaux, à 5 ou 6 mètres les uns des autres. Jusqu'à l'âge de 10 ans l'arbre croît lentement et ne produit presque rien ; à partir de 10 ans et jusqu'à 50 ans sa croissance et sa production augmentent chaque année sensiblement. L'arbre à badiane vit et produit durant une centaine d'années, mais il ne donne une bonne récolte que tous les

2 ans. Du deuxième au troisième mois annamite (avril) l'arbre donne sa fleur ; du sixième au huitième (août-octobre) il donne son fruit. C'est à cette époque que, de l'état atmosphérique, dépend la valeur de la récolte. Si la chaleur règne au moment de la formation du fruit, la récolte est bonne ; si les pluies sont trop fréquentes, elle est médiocre ; s'il vente, les fruits tombent. Un arbre en plein rapport donne environ 4 000 fruits.

Cueillette. — La cueillette se fait à la main alors que le fruit n'est pas encore complètement mûr.

Séchage. — Les fruits sont ensuite étendus sur des claies formées de gros bambous placés sur un tréteau à 2 centimètres les uns des autres et recouverts d'une natte peu serrée ; l'épaisseur des fruits sur la natte est d'environ 8 centimètres.

Les claies sont élevées d'un mètre au-dessus du foyer. Après 24 heures d'un feu lent, pendant lesquelles on a soin d'agiter continuellement, les fruits sont secs. Ils peuvent alors être distillés immédiatement ou conservés un certain temps. Au point de vue de la qualité de l'huile, il est préférable qu'ils soient ainsi conservés pendant quelques jours.

Distillation. — La distillation s'opère dans un appareil qui n'est autre qu'un alambic fort primitif. Dans un fourneau en maçonnerie affectant la forme d'un prisme droit se trouve un cylindre en terre cuite jouant le rôle de cucurbite et tangent aux parois intérieures du fourneau.

On remplit à moitié de badiane et l'on finit de remplir le cylindre d'eau. Sur la base supérieure du cylindre, s'adapte exactement une terrine en fonte sans fond, jouant le rôle de chapiteau, sur cette terrine repose un vase en terre cuite complètement fermé à la partie supérieure et percé à la partie inférieure de 3 évents offrant la forme d'un cornet dont la pointe est en haut.

Sur ce vase repose une marmite en fonte jouant le rôle de couvercle et dans lequel on entretient continuellement de l'eau froide qui vient à volonté d'un réservoir dont le niveau est plus élevé. Enfin, la partie inférieure du vase est en communication avec un récipient par un tube métallique jouant le rôle de serpentin et enveloppé de chiffons continuellement arrosés d'eau froide.

L'appareil ainsi fermé et le cylindre ainsi chargé, on chauffe 36 heures. La vapeur, mélangée d'huile de badiane et d'eau,

s'amasse dans la terrine où sa température commence à baisser, passe par les évents et arrive dans le vase ; là, sous l'influence de sa propre pression, sous l'action réfrigérante de l'eau continue dans la marmite dont nous avons parlé plus haut, elle se condense et se dépose en goutelettes sur les parois du vase ; le liquide ainsi formé tombe à sa partie inférieure et, par le tube, arrive dans le récipient.

Les bandelettes, toujours imbibées d'eau fraîche, qui entourent le tube, achèvent de liquéfier le peu de vapeur qui aurait échappé à la condensation dans le vase.

Mais l'huile et l'eau se trouvent réunies dans le récipient. Pour les séparer, on a pratiqué à la partie supérieure un orifice ; l'huile beaucoup plus légère que l'eau surnage dans le récipient et lorsque son niveau arrive à la hauteur de l'orifice elle s'écoule dans un vase pour le recevoir. Le résidu de la cuisson est complètement inutile ; il est jeté.

Rendement. — Le rendement en essence est de 2,46 °/₀, tandis que la badiane distillée en Europe rend 3 à 5 °/₀. L'huile de badiane est surtout fabriquée à Lang-Lon, Hy-lua, Dong-Danh et Ha-Lung. Un arbre en plein rapport, et dans une année de bonne récolte, peut produire 200 kilogrammes annamites de fruits, soit 120 kilogrammes français. Au moment de la récolte le fruit pèse donc 30 grammes : étant donné qu'un arbre donne 4 000 fruits environ. 300 kilogrammes annamites de fruits donnent environ 12 kilogrammes d'huile ; 100 kilogrammes d'huile se vendent actuellement aux fermiers de la badiane 180 piastres. Un bon arbre rapporte donc environ 12 piastres. Avec un appareil à distiller, moins primitif que celui employé par les Annamites, on obtiendrait certainement des résultats plus satisfaisants.

Il ne faut pas oublier, toutefois, que l'arbre ne produit une vraie récolte que tous les deux ans, et qu'une année sur deux la récolte est insignifiante, ce qui ne veut pas dire, comme on l'assure quelquefois, que l'arbre ne donne une récolte que tous les deux ans.

Sortes d'essences. — Les Annamites distinguent trois sortes d'huiles, selon la couleur.

1° L'huile blanche, 2° l'huile rose, 3° l'huile jaune. La première est l'huile des fruits trop verts ou mal conservés, la seconde est

l'huile ordinaire, la troisième est l'huile des fruits séchés longuement, mais seulement aux rayons du soleil. L'huile blanche se vend difficilement, parce qu'elle se conserve peu et qu'elle a peu de parfum ; la jaune est très estimée, mais il y en a peu parce que les Annamites font rarement sécher leurs fruits au soleil, prétendant, avec juste raison peut-être, qu'ils rendent moins à la distillation.

Les indigènes ne font aucun usage de l'huile de badiane ; ils n'en mettent jamais dans leur pâtisserie.

Conclusions. — Les Annamites ayant en possession un arbre d'un tel rapport, il y a lieu de s'étonner que le Bac-Gaé-Qua ne soit pas plus répandu dans la région même et dans d'autres régions où le terrain pourrait lui être aussi favorable que celui de la province de Lang-Son.

Mais l'indigène de cette province est avare de son arbre ; non seulement il ne tient pas à ce que d'autres régions le possèdent, mais ce n'est que successivement, avec méthode, et pour maintenir normal le rendement annuel, qu'il fait de nouvelles plantations. Il craint, avec quelque raison sans doute, que la multiplicité des produits ne fasse diminuer le prix de vente. C'est d'un très mauvais œil qu'il voit transplanter quelques arbres dans d'autres régions, et quand on lui demande quelques graines ou quelques plants, il montre la plus mauvaise volonté à les céder ; encore a-t-il soin de donner les plus mauvais produits.

Il y a donc lieu de s'étonner que, sous l'influence de ces dernières considérations, les Annamites n'apportent pas plus de soin dans la culture du Tua-Hoï et que plusieurs villages ne s'y adonnent pas spécialement. La raison vient sans doute de ce que l'indigène a une notion très vague des usages auxquels l'huile de badiane est destinée et de l'importance de la consommation en Europe et en Amérique. L'indigène sait bien moins encore que l'arbre à badiane est très rare, même dans l'Inde ; il ignore qu'on fait depuis une quinzaine d'années des essais de plantations forts coûteux au Sénégal, essais qui, jusqu'à présent, ont donné de mauvais résultats. Les Français doivent pourtant tenir compte de ces essais, tout faire pour prendre l'avance et conserver au Tonkin le monopole presque exclusif de la production et de l'exportation.

Il est donc permis de prévoir le jour peu éloigné où une culture raisonnée et intelligente et une distillation soignée augmenteront considérablement les produits et seront, pour le Tonkin, la province de Lang-Son, une source de rapports très importants (M. Constans, *Officiel*, 1888).

L'essence de badiane possède une odeur beaucoup plus fine que l'essence d'anis ; on la préfère à cette dernière pour la fabrication des liqueurs fines et celle des savons de toilette.

Propriétés des essences d'anis et de badiane. — L'essence d'anis est jaune pâle ; elle a une consistance sirupeuse, et se solidifie vers 15°. Sa densité est de 0,980 à 0,990, et son pouvoir rotatoire varie de 0° à — 2° ; elle n'est jamais dextrogyre (Squire a signalé des essences dextrogyres, mais elles étaient probablement falsifiées avec de l'essence de fenouil). Il n'y a pas de différence importante entre les propriétés physiques de l'essence d'anis et de l'essence de badiane. La Pharmacopée anglaise donne 0,975 et 0,990 pour les limites de densité de l'essence d'anis prise à 20°. Les substances qui servent ordinairement à falsifier l'essence d'anis sont le pétrole, l'essence de fenouil, ou son stéaroptène, et la partie liquide de l'essence d'anis qui constitue le résidu de la fabrication de l'anéthol (élément solide odorant de cette essence).

D'après un ensemble d'observations, l'essence d'anis pure possède un faible pouvoir rotatoire à gauche (— 1°30′ environ), tandis que l'essence de fenouil est dextrogyre. Or, on sait que cette dernière essence renferme, outre l'anéthol, de la fénone $C^{10}H^{16}O$ qui est dextrogyre et qu'il est difficile de séparer du stéaroptène. Il en résulte qu'en mélangeant de l'essence d'anis avec de l'anéthol d'essence de fenouil, souillé de fénone, son pouvoir rotatoire diminuera ou pourra passer de gauche à droite suivant la quantité de stéaroptène d'essence de fenouil qu'on y aura introduite.

La valeur de l'essence dépend de la quantité d'anéthol qu'elle contient et, comme ce corps fond à 21° et bout à

232°, le point de fusion de l'essence et la manière dont elle se comporte à la distillation fractionnée fournissent des renseignements très précieux sur sa pureté. Quand l'essence est pure, la fraction qui passe entre 225° et 235° n'est jamais inférieure à 80 °/₀ ; elle varie entre 80 et 85 °/₀, et se com



Fig. 43

pose presque exclusivement d'anéthol. L'anéthol a une grande tendance à exister à l'état de surfusion, de sorte qu'on peut facilement refroidir l'essence si l'on a soin de ne pas l'agiter, au-dessous de son point normal de solidification ; par conséquent, il faut ou bien solidifier l'essence dans un tube d'essai à parois très minces, et prendre son point de fusion, ou bien déterminer son point de solidification dans l'appareil de Beckmann, représenté par la figure 43.

Schimmel et Cie décrivent comme suit la méthode qu'ils ont adoptée et qui, d'après l'auteur, donne des résultats très comparables.

« L'appareil de Beckmann (*fig.* 43) pour la détermination des poids moléculaires d'après la méthode cryoscopique, peut très bien être utilisé pour observer le point de solidification des huiles essentielles. Légèrement modifié, il se prête particulièrement bien à l'essai des essences d'anis et de badiane. Ces modifications consistent surtout en l'élimination du liège qui rend difficile l'examen de la colonne mercurielle du thermomètre. On peut, d'autre part, supprimer la tubulure du tube réfrigérant C qui, dans l'appareil de Beckmann, sert à l'introduction de la substance à examiner. Nous avons donné à l'appareil dont nous nous servons, la forme figurée dans le dessin ci-contre. Le verre à précipiter A sert à recevoir le mélange réfrigérant. Le tube en verre B, fixé dans le couvercle métallique, sert à protéger par une couche d'air le tube à refroidir C, et à empêcher une solidification anticipée de l'essence à examiner. Le tube C, évasé à la partie supérieure, se rétrécit à l'endroit où il s'engage dans le tube B. C est maintenu dans le tube B par trois arrêts en verre, fixés inférieurement, environ à 5 centimètres du bord supérieur de B. Le thermomètre, divisé en demi-degrés, est assujetti, au moyen de trois ressorts, à un disque métallique dans lequel il glisse facilement.

« S'agit-il de faire un essai d'essence d'anis ou de badiane, on remplit le verre à précipiter d'eau froide et de morceaux de glace. Dans le cas de l'essence de fenouil, on y introduira de la glace et du sel. On verse ensuite dans le tube C une quantité d'essence à essayer telle qu'elle occupe une hauteur de 5 centimètres, et on plonge dans le liquide le thermomètre, tout en évitant de lui faire toucher les parois. Pendant toute la durée du refroidissement, il convient de ne pas agiter l'huile, pour éviter une solidification préma-

turée. La colonne du thermomètre se trouve-t-elle à environ 10° au-dessous du point de solidification de l'huile, par exemple à 6 ou 8° pour les essences d'anis et de badiane, on essaie de provoquer la cristallisation en frottant le thermomètre contre les parois du tube. La tentative reste-t-elle sans résultat, on introduit dans le liquide un cristal d'huile solidifiée ou un fragment d'anéthol, et aussitôt la prise en masse se produit, avec accompagnement d'un fort dégagement de chaleur. On favorise la solidification du produit en remuant constamment avec le thermomètre, dont la colonne mercurielle monte rapidement, pour atteindre un maximum, qui est considéré comme le point de solidification de l'essence ».

Quand l'essence est pure, son point de solidification, pris de cette façon, ou son point de fusion, n'est pas inférieur à 15° ; il varie généralement entre 16° et 18°, suivant la proportion d'anéthol qu'elle contient. De petites quantités de pétrole ajoutées à une essence n'abaissent pas son point de solidification au-dessous de la limite inférieure relative à l'essence pure, mais il suffit de 2 ou 3 °/₀ de cette substance pour en modifier beaucoup la solubilité dans l'alcool. L'essence pure est soluble dans trois volumes au plus d'alcool à 90 °/₀, tandis qu'une essence contenant 5 °/₀ de pétrole ne se dissout pas dans 10 volumes d'alcool. Conservée pendant un temps un peu considérable, cette essence s'oxyde partiellement ; il s'y forme de l'aldéhyde anisique et de l'acide anisique, son point de fusion s'abaisse et son poids spécifique augmente.

Depuis quelques années on trouve sur les marchés d'Allemagne et de Londres des essences de badiane dont le point de fusion est inférieur au point de fusion normal. On n'y a pu découvrir aucune substance étrangère, bien que le point de fusion variât de 8° à 11°. Deux opinions ont été émises à ce sujet. Umney a examiné un échantillon d'essence de feuilles de badiane, essence que, d'après Simon,

l'on fabrique en abondance dans le district de Po-Sé. Il a constaté que sa densité était de 0,9878, son pouvoir rotatoire de + 1°, et que son point de solidification était inférieur à celui de l'essence de semences ordinaire. En outre, elle contenait plus d'aldéhyde anisique que l'essence ordinaire, comme l'indiquait la manière dont elle se comportait à la distillation fractionnée et à l'égard du réactif habituel de l'aldéhyde, c'est-à-dire de la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Peut-être, a-t-on dit, l'essence en question avait-elle été obtenue en distillant ensemble les feuilles et les fruits. L'autre opinion, qui est également celle de l'auteur, est que dans certains pays on distille les fleurs, ou les fruits à peine formés, et que l'on obtient ainsi une essence renfermant beaucoup moins d'anéthol que l'essence ordinaire. D'après ceux qui soutiennent cette dernière opinion, on enlève une partie des fleurs ou des fruits à peine formés pour permettre à ce qui reste de mieux se développer et, au lieu de les jeter, on les distille. Une essence du Tonkin qui, à ce que l'on a dit, avait été préparée de cette manière, et qui était absolument exempte de pétrole et semblait bien authentique, a donné les résultats suivants :

Densité	0,9916
Pouvoir rotatoire.	+ 0°,23′
Point de solidification	12°

M. Ph. Eberhardt (1), au cours de recherches entreprises dans le but d'augmenter le rendement des cultures d'arbres à badiane, s'est aussi occupé de la morphologie interne de l'arbre. Il a trouvé que les cellules du mésophylle des feuilles étaient tout aussi riches en essence que celles du péricarpe des fruits, où l'essence s'accumule plus spécialement. Dans un essai de distillation, M. Eberhardt a recueilli de 1 kilogramme de feuilles, 200 gouttes d'une essence fortement aromatique. Le point de solidification de cette essence est

(1) *Comptes-rendus*, 1906, p. 407.

un peu moins élevé que celui de l'essence retirée des fruits, soit 13° au lieu de 16 à 18°. Mais, pour ne pas nuire au développement des fleurs ni à celui des arbres, il sera bon de cueillir principalement les vieilles feuilles et seulement une fois par an, au milieu de la période sèche qui est la plus favorable pour cela. Pour obtenir l'essence, on soumettra les feuilles hachées à la distillation. En appliquant cette nouvelle méthode d'obtention, simultanément avec l'ancienne, on pourra augmenter considérablement la production annuelle.

Une essence commerciale, pour pouvoir être considérée comme pure, ne doit pas se solidifier au-dessous de 15° ; elle doit avoir une densité comprise entre 0,975 et 0,990, et un pouvoir rotatoire variant de 0° à — 2° ; 80 °/₀ au moins de l'essence doivent distiller entre 225° et 235°.

Quoique les caractères physiques de l'essence d'anis et de badiane soient à peu près identiques, les éléments autres que l'anéthol qu'on y a trouvés jusqu'ici ne sont pas tout à fait les mêmes. L'anéthol, le méthylchavicol, et des traces d'aldéhyde anisique et d'acide anisique sont les seuls constituants dont on ait bien établi la présence dans l'essence de *Pimpinella anisum*. Bouchardat et Tardy (*Comptes-Rendus*, 1896, p. 198) disent avoir trouvé de la fénone et de la cétone anisique $C^{10}H^{12}O^2$ dans cette essence, mais, comme l'échantillon qu'ils ont eu entre les mains était dextrogyre et fondait à 10°, il était probablement falsifié avec de l'essence de fenouil, et leurs résultats ne prouvent rien. Dans l'essence de badiane on a découvert de l'anéthol, de l'aldéhyde anisique, des traces d'acide anisique, du pinène droit, du phellandrène gauche, l'éther éthylique de l'hydroquinone et probablement du safrol. D'après Tilden, ces deux essences contiennent du pinène droit. On peut les identifier par le procédé suivant : on ajoute à l'essence une solution saturée de gaz acide chlorhydrique, et l'on obtient

une coloration bleue intense avec l'essence d'anis, et une coloration jaune ou brune avec l'essence de badiane.

Le fruit du *Sescli Harveyanum*, connu dans la province de Victoria (Australie) sous le nom de semence d'anis, mais qui ressemble plus au fenouil, fournit une essence qui a été examinée par Umney ; elle avait une densité de 0,914 et un pouvoir rotatoire de + 14°. Elle était encore liquide à 4°. D'après cela, elle ressemble plus à l'essence de fenouil qu'à l'essence d'anis.

On trouve au Japon, sous le nom de « Shikimi no Ki » une fausse semence d'anis appartenant également à la famille des *Magnoliacées*. C'est l'*Illicium religiosum*, et son essence est désignée sous le nom d'essence d'anis étoilé Shikimi ou du Japon. Eijkmann a distillé 40 kilogrammes de feuilles de cette plante — car ce sont les feuilles qu'on emploie généralement à la préparation de l'essence, bien que les fruits en contiennent également — et il a obtenu 177 grammes d'essence. Celle-ci est jaune pâle, elle a un fort pouvoir réfringent, et une densité de 1,006. Elle contient de l'eugénol, du safrol et un terpène, qui est probablement du limonène.

L'essence, dite d'écorce d'anis, préparée par Schimmel et Cie au moyen de l'écorce de l'*Illicium parviflorum*, qui leur a donné un rendement de 3,5 %, a une saveur aromatique et une odeur rappelant celle du sassafras et de l'estragon. Ils lui ont trouvé une densité de 0,969 et un pouvoir rotatoire de — 0°,46. Elle était composée principalement de méthylchavicol, et ne contenait que très peu d'anéthol.

L'anéthol pur, qui fond à 21° ou 22°, est maintenant un article commercial, et certains fabricants le préfèrent à l'essence naturelle d'anis. L'essence d'anis est employée en parfumerie et en pharmacie ; elle sert également à préparer des cordiaux et des liqueurs. Le prix en est assez variable. L'essence russe vaut environ 18 francs et l'essence de ba-

diane 16 francs le kilogramme ; l'anéthol vaut à peu près 4 francs de plus le kilogramme.

ESSENCE DE CARVI

Cette essence s'obtient par la distillation de la semence du *Carum carvi*, plante qui végète dans les plaines de beaucoup de régions du Nord et du centre de l'Europe. Elle est cultivée en Angleterre, en Allemagne, en Hollande, en Prusse, au Maroc, etc. Le carvi de Hollande est très estimé, et l'essence qu'on en extrait vaut plus que celle qui provient du carvi des autres pays, celui d'Angleterre excepté ; toutefois c'est là une question de préférence locale. Schimmel et C[ie] donnent les chiffres suivants pour les rendements moyens en essence des graines des différents pays :

Carvi de Bavière, sauvage	6,5-7	%
» » Finlande	5-6	»
» » Hesse, sauvage	6-7	»
» » Moravie, cultivé	4	»
» » la Frise Orientale	5,5-6	»
» » Russie, sauvage	3,2-3,6	»
» » Styrie	6	»
» » Wurtemberg	5,5-6	»
» » Allemagne, cultivé	3,5-5	»
» » Galicie	4,5	»
» » Hollande, cultivé	4-6,5	»
» » Norvège, sauvage	5-6,5	»
» » la Prusse Orientale, cultivé	5-5,5	»
» » Suède, sauvage	4-6,5	»
» du Tyrol	6,5	»

Propriétés physiques et chimiques. — L'essence de carvi normale est composée presque entièrement de deux éléments : d'un terpène, le limonène droit, et de carvone. Elle contient peut-être aussi des traces de carvacrol. Les propriétés physiques de ces deux éléments sont bien connues et très différentes, de sorte que celles de l'essence donnent une indication approximative de leur pourcentage. Ces propriétés physiques sont les suivantes :

	Point d'ébullition	Densité	Pouvoir rotatoire
Limonène . . .	175°-176°	0,846	+ 107° (approximativement)
Carvone . . .	224°	0,964	+ 62°

L'essence pure de carvi a une densité de 0,910 à 0,920, et un pouvoir rotatoire de + 70° à + 85°. On trouve parfois des échantillons dont la densité est inférieure à 0,910, mais c'est généralement la marque d'une mauvaise qualité, car si ces échantillons ne sont pas falsifiés, leur teneur naturelle en carvone est faible. L'élément important de l'essence de carvi est la carvone, qu'il est facile d'isoler dans un état d'assez grande pureté ; aussi s'en sert-on souvent à la place de l'essence. Il en résulte qu'on trouve souvent sur le marché des lots d'essence dépouillées de leur carvone. En soumettant l'essence à la distillation fractionnée, on lui enlève parfois une partie de son carvone et on la revend ensuite comme « essence de carvi rectifiée ». Ce produit a une densité qui varie de 0,890 à 0,900 et un pouvoir rotatoire trop élevé. Lorsque l'essence de carvi est dépouillée entièrement de son carvone ou n'en contient plus que des traces, elle est vendue sous le nom de carvène ou d'essence « légère » de carvi. On s'en sert pour parfumer les savons à bon marché ; mais on ne fait ainsi qu'une économie apparente, car si l'on consacre la même somme à l'achat d'essence pure de carvi ou de carvol, on obtiendra une bien plus grande intensité de parfum, et en fin de compte on y trouvera des avantages.

Le carvène n'est en réalité que du limonène presque pur avec traces de carvone ; on peut le comparer au « citrène » qui se compose des terpènes laissés par la fabrication de l'essence de citron déterpénée, et à « l'aurentiène », composée des terpènes de l'essence d'oranges déterpénée. Ces

produits n'ont aucune valeur pour la parfumerie ; ils sont vendus le plus souvent sous des dénominations mensongères ou bien employés à falsifier les essences d'où ils ont été tirés.

Il existe aussi une essence connue sous le nom d'essence de balle de carvi, qui paraît provenir de la distillation des tiges et des balles séparées des semences par le battage. Une essence de carvi « légère », étudiée par M. Parry, avait une densité de 0,848 et un pouvoir rotatoire de + 103°. Unmey indique une densité de 0,8482 et un pouvoir rotatoire de — 58°,5 pour un échantillon d'essence de même nature.

Pour résoudre la question de savoir à quel moment la carvone se forme dans la plante, Schimmel et Cie ont distillé les échantillons ci-dessous, provenant de leurs plantations de Miltitz :

N° 1 : Essence tirée de plantes fraîches portant des fleurs et des fruits nouvellement formés, et coupées avec de longues tiges.

N° 2 : Essence provenant de plantes fraîches coupées à la même époque et de la même façon, mais dont on avait éliminé les sommités portant les fleurs et les semences, de sorte qu'on n'en a distillé que les tiges et les feuilles.

N° 3 : Essence extraite de plantes défleuries, sans toutefois être arrivées à une maturité complète.

Les constantes physiques des essences furent les suivantes :

N°s	Densité	Indice de réfraction	Pouvoir rotatoire
1	0,882	1,48306	+ 65°,12′
2	environ 0,880	1,5083	+ 20°,36′
3	0,9154	1,48825	+ 63°,6′

L'essence n° 2 ne possédait qu'une faible odeur de carvi ;

elle ne contenait ni limonène, ni carvone en quantités décelables. Or, on a vu plus haut que ces deux corps font partie constituante de l'essence de carvi. Soumise à la distillation, elle a passé de 230° à 270° en laissant un résidu résineux.

L'échantillon n° 1 contenait évidemment beaucoup plus de terpène et beaucoup moins de carvone que l'échantillon n° 3. Il est donc probable que la carvone provient de l'oxydation du terpène pendant la maturation de la plante. On a découvert, en petites quantités, dans chacune de ces essences, un corps à point d'ébullition élevé dont on n'a pas encore déterminé la nature.

La proportion de carvone étant le critère de la valeur de cette essence, c'est de son dosage qu'il faut surtout se préoccuper. Une densité élevée et un pouvoir rotatoire relativement faible sont des indices d'une teneur élevée en carvone. La densité doit être comprise entre 0,910 et 0,920, et le pouvoir rotatoire entre + 70° et + 85°. A la distillation fractionnée, 25 °/₀ seulement doivent distiller au-dessous de 185°, au moins 55 à 65 °/₀ au dessus de 200° et 40 à 50 °/₀ entre 200 et 230°.

Dosage de la carvone. — De nombreux procédés ont été préconisés pour lè dosage de ce composé : distillation fractionnée, séparation de la carvone par sa combinaison sulfhydrique, indice d'iode d'Hübl, prise de densité et de pouvoir rotatoire, détermination des quantités de phénylhydrazine absorbées par le carvone ; mais tous ces procédés ne donnent que des résultats approximatifs. Voici les détails de l'opération quand on veut employer la phénylhydrazine.

Si l'on ajoute 5 centimètres cubes de phénylhydrazine à 5 centimètres cubes d'essence de carvi, le mélange s'échauffe par suite de la combinaison qui se produit, et, si l'on accélère la réaction en mettant le tube d'essai dans l'eau bouillante et l'y laissant pendant quelques minutes, on obtient une cristallisation abondante de phénylhydrazone,

$C^{10}H^{14} = Az - AzH - C^6H^5$; par le refroidissement, le tout se solidifie en une masse cristalline. Après une heure de chauffage, la réaction est terminée ; on enlève l'excès de phénylhydrazine en ajoutant à la masse chaude 5 centimètres cubes d'acide acétique glacial, on agite et on dilue avec 20 centimètres cubes d'eau. On refroidit alors le contenu du tube d'essai, on essore la masse cristalline à la trompe et on la lave à l'eau jusqu'à ce qu'elle soit jaune pâle. Par ce procédé, non seulement on enlève l'excès de phénylhydrazine sous forme d'acétate en solution aqueuse, mais encore on se débarrasse de presque tout le terpène dont les cristaux sont imprégnés. En la faisant cristalliser dans un volume déterminé d'alcool à 95 °/₀, on obtient la carvophénylhydrazone sous forme de longues aiguilles soyeuses jaune pâle, fondant à 106°C, mais si difficiles à dessécher que le dosage n'en est qu'approximatif.

L'essence de carvi est employée à la préparation des liqueurs ; on l'utilise aussi en parfumerie et l'on en consomme une certaine quantité en pharmacie. Le prix en est variable, mais actuellement elle vaut environ de 14 à 17 fr. le kilogramme (essence de semences de Hollande). L'essence légère se vend environ 4 francs le kilogramme ; mais pour la parfumerie, elle est trop chère à ce prix.

ESSENCE DE CORIANDRE

Cette essence provient de la distillation du fruit du *Coriandrum sativum*, plante originaire du Levant et du sud de l'Europe, et cultivée dans tous les pays du monde. Voici, d'après Schimmel et Cie, les rendements moyens en essence des graines de différents pays :

Coriandre de France	0,4	°/₀
» d'Italie	0,5	»
» du Maroc	0,2 à 0,3	»
» de Russie	0,8 à 1	»
» de Hollande	0,6	»

Coriandre de Moravie	0,8	»
» des Indes Orientales.	0,15 à 0,2	»
» de Thuringe	0,6 à 0,8	»

Depuis quelque temps, ce sont la Thuringe et la Russie qui en produisent le plus ; les récoltes y atteignent parfois le chiffre de 450 tonnes. L'essence garde d'une façon très marquée l'odeur des semences ; cette odeur est beaucoup moins agréable lorsqu'on distille des semences qui ne sont pas arrivées à maturité. Ce fait est mis en lumière par l'expérience suivante de Schimmel et Cie. On coupa une partie des plantes au début de l'été, alors qu'elles commençaient à fleurir, et on les distilla tout entières. Cinq semaines plus tard, quand la semence commençait à se former, on en coupa une autre portion, qui fut également soumise à la distillation. Un mois après, on distilla les fruits complètement mûrs d'une autre portion. Voici les résultats que donna l'examen de ces essences :

« 1° *Essence provenant de la plante fleurie, distillée tout entière à l'état vert.* Rendement 0,12 %. Densité 0,853. Insoluble dans l'alcool à 70 %. Extrêmement mauvaise, odeur de punaise. Après deux mois et demi, la densité était montée à 0,856. La déviation (qui n'avait pas été déterminée immédiatement après la distillation) était alors de + 1°2' dans un tube de 100 millimètres à 18°C. L'odeur de punaise avait presque entièrement disparu. Il semblerait donc que pendant cet intervalle de temps le corps odorant s'était polymérisé ou avait subi quelque autre transformation.

« *Essence de coriandre provenant de la plante distillée avec ses fruits à moitié mûrs.* — Rendement 0,17 %. Densité 0,866. Déviation + 7°,10 à 18°. Soluble dans trois parties d'alcool à 70 %. Parfum ressemblant à celui de la coriandre accompagné d'une odeur moins intense rappelant celle de la punaise. Au bout d'un mois, la densité s'était élevée à 0,869.

« 3° *Essence provenant de fruits mûrs de coriandre, distillés immédiatement après la cueillette.* — Rendement 0,83 %. Densité 0,876. Déviation + 10°,48' à 16°. Soluble dans trois parties d'alcool à 70 %. Odeur normale de l'essence de coriandre. »

La densité de l'essence de coriandre normale est de 0,870 à 0,880, et s'élève rarement à 0,885. Son pouvoir rotatoire varie entre + 8° à + 14° ; il s'abaisse rarement jusqu'à + 7°. A la distillation fractionnée, il en passe de 45 à 55 % entre 190° et 200° ; s'il en distille moins, c'est que la proportion de linalol n'est pas normale.

Semmler (*Berichte*, 1891, p. 206) a isolé le composant caractéristique de cette essence, qu'il a appelé coriandrol ; c'est un alcool de la formule $C^{10}H^{17}OH$. Barbier a montré que ce corps est identique au linalol droit (*Comptes-rendus*, 1893, p. 1459). Le seul autre élément connu de cette essence est le pinène.

Le prix élevé de l'essence de coriandre l'expose à de fréquentes falsifications. Schimmel et Cie [1] ont reçu un échantillon qui présentait les caractères suivants : Densité à 15° 0,8752 ; α_D + 33°29 ; indice de saponification 5,5 ; insoluble dans 10 volumes d'alcool à 70°. Le pouvoir rotatoire élevé, ainsi que l'insolubilité dans l'alcool à 70° montrent que cette essence est falsifiée. Mais, comme l'échantillon était insuffisant, on n'a pu établir le genre de falsification.

La substance qui sert le plus souvent à falsifier cette essence est l'essence d'oranges douces, dont la présence est décelée par l'abaissement de la densité et l'augmentation du pouvoir rotatoire. Elle a également pour effet de diminuer la solubilité. On la falsifie parfois avec des essences de cubèbe, de cèdre et de térébenthine.

L'essence de coriandre pure doit avoir les propriétés

(1) Schimmel, *Bulletin*, octobre 1906.

suivantes : Densité à 15° 0,870 à 0,885 ; α_D + 8° à 13° ; indice de saponification 4 à 23 ; solubilité dans 2-3 volumes et plus d'alcool à 70°.

ESSENCE D'ANETH

On l'obtient par la distillation du fruit de l'*Anetum graveolens*, Linnée (*Peucedanum graveolens*, Bentham). Cette plante est originaire de l'Europe centrale et méridionale, mais on la trouve dans bien d'autres régions, telles que le Caucase, la Perse et le nord-est de l'Afrique et les Indes. Il y a de légères différences entre la plante d'Europe et celle des Indes, de sorte que cette dernière a été représentée comme une espèce distincte (*Anetum Sowa*). On n'est pas d'accord sur la question de savoir si cette distinction est justifiée, mais les essences provenant des deux plantes ne sont certainement pas identiques. Les semences donnent un rendement d'environ 3 à 4 %.

Propriétés physiques et chimiques. — L'essence provenant des plantes d'Europe est un liquide jaune pâle, d'une densité d'environ 0,905 à 0,920 ; Schimmel et Cie indiquent une densité de 0,899 pour des essences qu'ils ont distillées eux-mêmes ; mais ce chiffre doit être regardé comme tout à fait exceptionnel, et une densité inférieure à 0,905 indique généralement qu'on a enlevé une partie de la carvone. Le pouvoir rotatoire est compris entre + 70° et + 80°. Malgré la différence d'odeur qu'il y a entre l'essence d'aneth et les essences de carvi, leur composition est presque identique ; elles sont formées presque entièrement de limonène et de carvone. Toutefois l'essence d'aneth contient moins de carvone que l'essence de carvi. Cette grande analogie de composition fait que les règles indiquées pour l'examen de l'essence de carvi s'appliquent également à l'essence d'aneth, et qu'il faut déterminer avec soin sa densité et son pouvoir rotatoire, et étudier la manière dont

elle se comporte à la distillation fractionnée. Il ne doit pas en passer plus de 15 °/₀ au-dessous de 185°, ni plus de 40 °/₀ au-dessus de 220°. Ce sont les essences distillées en Angleterre qui ont en général la densité la plus forte et qui, par conséquent, sont les plus estimées. Voici les chiffres moyens donnés à la distillation fractionnée par les essences anglaises et allemandes :

	Essences anglaises	Essences allemandes
Au-dessous de 185°	10 °/₀	10 °/₀
185°-200°	20 »	22 »
200°-220°	20 »	22 »
220°-230°	48 »	42 »
Au-dessus de 230°	2 »	4 »

L'essence d'aneth des Indes a une densité beaucoup plus élevée que l'essence d'Europe; celle-ci est comprise en général entre 0,945 et 0,970. Cette densité élevée est due selon toute probabilité à la présence d'apiol, corps isomère avec l'apiol du persil ordinaire, découvert par Ciamician et Silber et dont la présence a été confirmée par Schimmel et Cie. L'essence des Indes contient beaucoup moins de carvone que l'essence d'Europe ; il en est de même de l'essence du Japon, qui possède également un poids spécifique élevé, et qui paraît être presque identique à l'essence des Indes. Le pouvoir rotatoire de l'essence des Indes et de l'essence du Japon varie entre + 40° et + 50°. L'essence d'Espagne a également un pouvoir rotatoire faible; il est compris entre 50° et 60°. Schimmel et Cie prétendent avoir trouvé une grande quantité de phellandrène dans un échantillon d'essence d'Angleterre et aussi dans l'essence d'Espagne. Outre ce corps, les seuls constituants connus de l'essence d'aneth sont le limonène et la carvone, avec des traces d'un corps solide, qui est peut-être une paraffine et, dans l'essence des Indes, de l'apiol d'aneth, $C^{12}H^{14}O^{4}$.

Un échantillon d'essence d'aneth reçu d'Espagne par Schimmel et Cie [1] et provenant de la distillation des feuilles seules, présentait des propriétés entièrement différentes de celles de l'essence normale. Ses propriétés étaient les suivantes : Densité à 15° 0,9282 ; $\alpha_D = +45°,47$; $n_D = 1,49638$; elle était soluble dans 5 volumes d'alcool à 80 %. L'odeur laissait prévoir la présence de la phellandrène, et la recherche de ce dernier donna une réaction caractéristique. La carvone s'y trouve dans la proportion de 16 %. Les quatre cinquièmes de l'essence distillent à la température des terpènes, puis il passe un peu de carvone ; le résidu a un point d'ébullition élevé et il est plus lourd que l'eau. On y rechercha également l'apiol d'aneth et après plusieurs rectifications, on obtint un produit légèrement jaunâtre distillant entre 155 et 156° sous 8 millimètres de pression ; une partie fut chauffée à 160° en tube scellé, pendant plusieurs heures, avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium. Le produit de la réaction se précipite par l'eau et se fige par refroidissement ; par recristallisation, on arrive à un point de fusion de 43-44° ; le dérivé bromé montre également qu'on a affaire à l'isoapiol. Le résidu de la distillation renferme aussi une matière cireuse. L'essence des fruits d'aneth seuls ne renferme pas de phellandrène ; on peut donc attribuer la présence du phellandrène à l'addition de produits herbacés aux fruits.

L'essence d'aneth pure vaut environ 40 francs le kilogramme ; elle est très employée en pharmacie comme carminatif.

ESSENCE DE FENOUIL

Cette essence s'obtient par la distillation des graines de plusieurs variétés du fenouil (*Fœniculum vulgare*), qui végète dans toute l'Europe sauf dans le nord et le nord-est ; il est surtout abondant sur le littoral méditerranéen, et se

[1] SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1903.

rencontre aussi en Asie Mineure, en Perse, aux Indes et au Japon. On en connaît deux espèces dans le commerce, l'essence « douce » et l'essence « amère » ; c'est la première qui est la plus estimée. On dit que le fenouil doux est identique avec le *Fœniculum sativum*, mais cette plante n'est probablement qu'une variété du fenouil sauvage commun. Le rendement en essence varie beaucoup suivant la qualité des graines distillées. Il est en moyenne de 2,5 à 4 %. De même que pour un certain nombre d'autres plantes, la Galicie et la Roumanie sont parmi les pays qui donnent les récoltes les plus abondantes de fenouil, et c'est avec les graines qui en proviennent que l'on fabrique la plus grande partie de l'essence du commerce.

Propriétés physiques et chimiques. — Les grandes différences que présentent les graines des divers pays obligent de fixer des limites pour les caractères physiques de cette essence, limites qui, toutefois, peuvent être dépassées dans quelques cas particuliers. On a découvert dans les essences de fenouil plusieurs terpènes : le pinène, le phellandrène, le dipentène et le camphène [1], ainsi qu'une cétone, la fenone et l'anéthol. Toutefois, il peut se faire qu'un échantillon donné ne contienne pas tous ces terpènes. La valeur d'une essence de fenouil dépend de sa teneur en anéthol ; aussi le point de solidification est-il un assez bon critérium de cette valeur, quand l'essence est pure. Une bonne essence contient jusqu'à 60 % d'anéthol. La densité ne doit pas s'abaisser au-dessous de 0,960 ni s'élever au-dessus de 0,980, et le pouvoir rotatoire doit être compris entre + 16 et + 20°. Le point de solidification (v. essence d'anis) ne doit pas descendre au-dessous de 5°. L'extraction d'une partie de l'anéthol diminue la valeur de l'essence ; c'est pourquoi, en concluant des marchés, il faut exiger le point de solidification que nous venons d'indiquer.

Par les déterminations des constantes ci-dessus, on peut

(1) Schimmel, *Bulletin*, avril 1906.

se rendre compte si l'essence a été dépouillée d'une partie de l'anéthol ou si l'essence naturelle a été additionnée d'essence privée de ce corps.

L'essence de fenouil peut devenir plus dense que l'eau (1). Lorsqu'on l'expose à l'air et à la lumière, sa densité augmente graduellement par suite d'oxydation et de phénomènes de polymérisation. L'anéthol se transforme en aldéhyde et en acide anisique. Les essences ainsi modifiées peuvent arriver à ne plus se solidifier.

Schimmel et Cie (2) ont étudié les premières fractions provenant de la distillation d'une grande quantité d'essence de fenouil de Galicie. Ils n'ont pu y déceler le cymène que M. Tardy (3) avait cru trouver dans une essence retirée du fenouil amer, cultivé en France. Les mêmes chimistes ont étudié un échantillon d'essence japonaise; celle-ci avait une densité de 0,9754 et un pouvoir rotatoire de + 10°,3. Umney a examiné une essence de même provenance, qui avait une densité de 0,9754 et un pouvoir rotatoire de + 15°,5.

Essence de fenouil d'eau. — Elle est tirée du *Phellandrium aquaticum* (*Denanthe phellandrium*) dont les graines fournissent 1 à 2 °/₀. Cette essence a une densité de 0,860 et 0,890. Son principal constituant est un terpène, le phellandrène.

Dans une essence privée de phellandrène, Schimmel et Cie (4) remarquèrent qu'il se produisait une forte coloration rouge par l'acide fuchsine sulfureux. La solution de bisulfite donna une combinaison cristalline qui, par décomposition à la soude, régénéra une aldéhyde. Cette aldéhyde bouillait à 89° sous une pression de 5 millimètres. Son odeur rappelait celle de l'aldéhyde cuminique. L'analyse

(1) SCHIMMEL, *Bulletin*, octobre 1904.
(2) SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1906.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1897, p. 660.
(4) SCHIMMEL, *Bulletin*, octobre 1904.

révéla qu'on avait affaire à un isomère du citral $C^{10}H^{16}O$, le *phellandral*.

Les portions de l'essence qui ne se sont pas combinées au bisulfite ont été saponifiées, puis fractionnées dans le vide. Les parties les plus volatiles donnèrent un alcool bouillant à 197-198° et possédant à un haut degré l'odeur de phellandrène. Cet alcool donne avec le carbonyle une phényluréthane fondant à 42-43° ; par oxydation il ne donne ni aldéhyde, ni cétone. On lui a donné le nom d'*androl*.

Dans les parties bouillant à 230°, l'anhydride phtalique a permis d'isoler un alcool à odeur de rose, qui donnait une diphényluréthane fondant à 86-90° après cristallisation dans l'alcool. Le peu de matière dont on disposait n'a pas permis de pousser l'analyse plus loin.

Le *Fœniculum piperitum* fournit l'essence de fenouil de Sicile, dont la densité est d'environ 0,950.

ESSENCE DE CUMIN

L'essence de cumin provient des fruits du *Cuminum cyminum*, plante originaire de la Haute Egypte et de l'Ethiopie, et cultivée en Arabie, aux Indes, en Chine, à Malte, en Sicile, etc. La plus grande partie du cumin du commerce vient de Sicile, de Malte, de Mogador et des Indes. Le rendement est de 2,5 à 4 °/₀. L'essence de cumin est jaune clair, sa densité est de 0,890 à 0,900, et son pouvoir rotatoire de + 4° à + 6°. Ses constituants connus sont le cymène et l'aldéhyde cuminique. Wolpian (*Pharm. Zeit für Russland*, 1896, p. 97) dit avoir tiré de l'essence de cumin un liquide bouillant à 157°-158°, constitué par un terpène $C^{10}H^{16}$, qu'il ne put identifier avec aucun terpène connu. Toutefois il est douteux qu'il l'ait obtenu à l'état de pureté, car il n'en a pas préparé de dérivés. Cette essence, qui vaut environ 36 francs le kilogramme, n'a pas de débouchés.

ESSENCE DE LIVÈCHE

L'essence ordinaire de livèche s'obtient par la distillation par la vapeur des racines du *Levisticum officinale :* le rendement est inférieur à 1 %. Cette essence se présente sous l'aspect d'un liquide visqueux, brun foncé; sa densité est de 1,005 à 1,045, et son pouvoir rotatoire, de + 2° à + 7°. Braun (*Arch. Pharm.*, 1897, 3, p. 1) l'a étudiée, mais il n'a pas réussi à caractériser un seul de ses constituants. Schimmel et Cie y ont découvert du terpinéol, mais jusqu'à présent, on ne connaît pas ses autres éléments. La partie aérienne de la plante donne aussi une essence (0,1 à 0,2 %) d'une densité de 0,920 à 0,925, et d'un pouvoir rotatoire de + 35° à + 45°. Les fruits donnent de 1 à 2 % d'une essence ayant une densité de 0,930 à 0,940. L'essence de livèche est principalement employée à la fabrication de liqueurs et de cordiaux.

ESSENCE DE CÉLERI

Toutes les parties de l'*Apium graveolens*, le céleri commun, donnent une huile essentielle; celle qui est extraite des semences est la plus estimée. Toutefois Schimmel et Cie disent que l'essence provenant des feuilles vertes est celle qui dégage l'odeur de céleri la plus franche. Les semences donnent 3 % d'essence; cette essence a une forte odeur de céleri; sa densité est de 0,870 à 0,895, et son pouvoir rotatoire de + 65 à + 80°.

Le principal élément de cette essence est le limonène droit. Ciamician et Silber ont récemment (*Berichte*, 1897, p. 492) examiné les parties de cette essence qui bouillent à des températures élevées, et y ont trouvé des traces d'acide palmitique, du gaïacol, et une substance cristallisée ayant pour formule $C^{16}H^{20}O^{3}$, fondant à 66°-67°. Ils y ont décelé, en outre, un sesquiterpène et deux corps d'une constitution

particulière, les *acides sédanolique* et *sédanonique*, en même temps que la lactone du premier de ces acides, la *sédanolide*, qui paraît être le principal élément odcrant de cette essence. L'acide sédanonique $C^{12}H^{18}O^{3}$ fond à 113°, et se trouve peut-être dans l'essence à l'état d'anhydride. Ces deux acides sont très voisins ; Ciamician et Silber considèrent que l'acide sédanolique est de l'acide orthooxyamyltétrahydrobenzoïque et que l'acide sédanonique est un acide cétonique. Les schémas suivants montrent les rapports qui existent entre ces deux corps :

CH^{2}
$H^{2}C$ — $CH - CO - C^{4}H^{9}$
$H^{2}C$ — $C - COOH$
CH

Acide sédanonique.

CH
$H^{2}C$ — $C - CH(OH)C^{4}H^{9}$
$H^{2}C$ — $CH - COOH$
CH^{2}

Acide sédanolique.

La sédanolide, le principal élément odorant, serait ainsi de la tétrahydrobutylphtalide, et aurait la formule de structure suivante :

CH
$H^{2}C$ — $C - CH - C^{4}H^{9}$
$>O$
$H^{2}C$ — $CH - CO$
CH^{2}

On a fait la synthèse d'un corps ayant d'étroits rapports avec ce dernier, l'isopropylidènephtalide, et ses produits de réduction, et l'on a constaté qu'ils avaient une odeur ressemblant beaucoup à celle du céleri.

La plante verte donne 1 % d'une essence dont la densité est de 0,848 à 0,855 et le pouvoir rotatoire de + 45° à + 55°. Quoique cette essence n'ait pas été étudiée à fond, il est probable que ses constituants ressemblent beaucoup à ceux de l'essence de semences. Cette essence est soluble dans 10 parties d'alcool à 90 %.

ESSENCE DE PERSIL

Toutes les parties du persil commun, le *Petroselinum sativum*, donnent une huile essentielle ; celle qui provient de la plante elle-même est la plus estimée ; cependant c'est celle qui provient des semences qui est la plus répandue. Les semences donnent de 2 à 6 °/₀ d'une essence ayant une densité de 1,050 à 1,110, et un pouvoir rotatoire d'environ —5° à —10°. Les deux seuls constituants dont la présence y ait été bien établie sont le pinène et l'apiol. Au delà d'une certaine teneur en apiol, l'essence de persil est demi-solide à la température ordinaire ; en tous cas elle dépose des cristaux quand on l'expose au froid. On en extrait l'apiol soit sous la forme d'un liquide épais, soit sous la forme de cristaux ; on en emploie un peu en médecine.

En extrayant l'apiol de l'essence de semences de persil françaises, Schimmel et Cie [1] ont rencontré une essence qui n'a fourni de faibles quantités d'apiol que dans les dernières portions du distillat, tandis que les fractions principales n'ont pu être solidifiées. Sur leur demande, le Professeur Thoms a examiné cette essence ; il y a trouvé 0,0804 °/₀ d'acide palmitique, le pinène comme nitrosochlorure et la myristicine comme dibromure de dibromomyristicine (point de fusion 130°). La myristicine trouvée s'est montrée identique à celle retirée de l'essence de noix muscades. Elle a fourni également de l'isomyristicine. On a pu retirer l'apiol des dernières portions de l'essence de persil. Celui-ci diffère de la myristicine par l'existence d'un groupe méthoxyle en plus :

$CH^2 - CH = CH^2$ (noyau benzénique) ; CH^3O ; O ; $O-CH^2$

Myristicine

$CH^2 - CH = CH^2$ (noyau benzénique) ; OCH^3 ; CH^3O ; O ; $O-CH^3$

Apiol

(1) Schimmel et Cie, *Bulletin*, avril 1904.

L'apiol est le principal constituant de l'essence de persil allemande. Comme on ne peut expliquer par la différence de structure anatomique des fruits l'incapacité du persil français de fixer le second groupe de méthoxyle, il y aurait lieu d'établir les causes de ce phénomène par des essais de culture.

Les essences provenant de la plante fraîche et de la racine ressemblent à celle qu'on extrait des semences, mais elles sont ordinairement dextrogyres. De plus, l'essence tirée de la plante a une densité de 0,925, c'est-à-dire plus faible que celle de l'essence de semences.

ESSENCE D'AJOWAN

L'essence d'ajowan est le produit de la distillation des fruits du *Ptychotis Ajowan* (*Carum Ajowan*), plante cultivée dans plusieurs parties de l'Egypte, en Perse, en Afghanistan et au Bengale. Ces fruits donnent de 3 à 4 °/₀ d'une essence d'une densité de 0,900 à 0,930, et légèrement dextrogyre. L'odeur caractéristique de cette essence est due à la présence de 40 à 50 °/₀ de thymol. Elle contient en outre du cymène et probablement un terpène. Elle est assez employée comme médicament aux Indes, mais elle sert surtout à la préparation du thymol. D'après Stohmann, elle renfermerait aussi du carvacrol, mais ce point n'est pas établi sur des bases suffisantes.

Essence de feuilles d'Ajowan. — Schimmel et Cie [1] ont obtenu 0,12 °/₀ d'une essence brun clair, de densité 0,8601 à 15° et d'un pouvoir rotatoire de + 0°41, soluble dans 6 volumes d'alcool à 90° avec séparation de paraffine.

Cette essence, à l'encontre de celle tirée des fruits, ne renferme guère que 1 °/₀ de thymol. On a pu, en outre, y caractériser le phellandrène en petite quantité.

(1) Schimmel, *Bulletin*, oct., 1903.

ESSENCE D'ANGÉLIQUE

Toutes les parties de l'*Angelica Officinalis* (*Angelica Archangelica*) donnent des huiles essentielles, dont la plus connue est celle qui provient de la distillation de la racine fraîche. Cette plante est originaire d'Europe ; on la trouve sur les montagnes ou les bords des rivières, particulièrement en Laponie, en Suède, en Norvège, en Allemagne, en France. Elle est très cultivée en Saxe, mais elle est très rare en Grande-Bretagne. Quoique l'essence provenant des racines soit la plus employée et qu'elle soit très estimée, l'essence de semences d'après Schimmel et Cie lui est supérieure. L'essence de racines d'angélique est un liquide limpide, jaune clair ou rougeâtre, d'une odeur aromatique très développée et d'une saveur brûlante. Les racines des plantes qui croissent dans les Erzgebirge, en Saxe, donnent un rendement d'environ 1 %. La densité de cette essence varie entre 0,860 et 0,905 ; celle de l'essence provenant des racines sèches est généralement plus élevée que celle de l'essence extraite des racines fraîches. Son pouvoir rotatoire est compris entre + 18° et + 30° ; il est ordinairement d'environ + 25°. Par un repos prolongé, l'essence dépose des cristaux dont la composition, d'après Giordani, correspond à la formule $C^{32}H^{82}O^{6}$, et qui fondent entre 74° et 77°. Beilstein (*Berichte*, 1882, p. 1741) a montré que cette essence contient un ou plusieurs terpènes ; Schimmel et Cie ont constaté que les premières fractions contiennent du phellandrène. Ciamician et Silber (*Berichte*, 1896, p. 1811) ont montré que les corps cristallisés (dont deux ont été isolés par eux), qui se trouvent dans cette essence, sont probablement des anhydrides d'oxyacides. On y a trouvé également des hydrocarbures, probablement des sesquiterpènes, qui distillaient entre 240° et 270° et de l'acide oxypentadécylique $C^{15}H^{30}O^{3}$. Giordani en a aussi extrait de l'acide méthyléthylacétique.

Les semences donnent un rendement d'environ 1 % ; l'essence qu'elles produisent a une densité de 0,856 à 0,890, et un pouvoir rotatoire variant entre + 10° et + 13°. Elle contient du phellandrène, de l'acide méthyléthylacétique et de l'acide oxymyristique. L'essence extraite de la plante entière et fraiche a une densité de 0,869 à 0,890 et un pouvoir rotatoire de + 8° à + 25°.

Schimmel et Cie (1) ont constaté que l'essence de racines d'angélique de Thuringe a des propriétés quelque peu différentes de celles du produit distillé par eux-mêmes. Ces différences consistent en une densité plus faible et un pouvoir rotatoire plus élevé ; elles doivent être attribuées sans doute aux procédés un peu primitifs de distillation encore en usage chez les producteurs.

L'angélique du Japon, dont les racines fournissent de l'essence, porte le nom d'*Angelica anomala* (*Angelica refracta ?*). Les racines de l'angélique du Japon rendent de 0,1 à 0,2 % ; l'essence qu'elles produisent a une densité de 0,910 à 0,915. A 10° elle s'épaissit et à 0° elle devient pâteuse. La masse cristalline ainsi formée se compose principalement d'un acide gras fondant à 62°-63°. L'essence passe entre 170° et 310° ; les dernières portions ont une couleur vert bleu. Elle a une odeur plus âcre que l'essence de Saxe, mais qui rappelle nettement le musc, bien que ce parfum soit marqué pour une grande part par une autre odeur moins agréable. L'essence d'angélique est employée principalement dans la fabrication des liqueurs.

ESSENCE DE CAROTTE

La semence de la carotte (*Daucus carota*) donne de 1 à 1,5 % d'une essence dont la densité est de 0,870 à 0,930 et le pouvoir rotatoire de — 13° à — 40°. Cette essence a l'odeur

(1) SCHIMMEL, *Bulletin*, oct. 1906.

caractéristique de la carotte ; elle contient du pinène et du terpinéol ou du cinéol, peut-être un mélange des deux. On n'a pas encore trouvé le corps qui donne à l'essence son odeur caractéristique.

ESSENCE DE GOMME AMMONIAQUE

On l'obtient en distillant avec de l'eau la gomme-résine du *Dorema ammoniacum*. Cette résine a un rendement très faible, il est ordinairement de 0,3 °/₀ environ. L'essence de gomme ammoniaque a une densité d'environ 0,890 et elle est légèrement dextrogyre. Elle distille entre 250° et 290°. Sa composition n'est pas connue.

ESSENCE D'ASA FŒTIDA

La gomme résine de certaines espèces de Ferula, principalement, selon toutes probabilités, de la *Ferula Narthex* et de la *Ferula scorodosma*, qui sont toutes deux des plantes vivaces originaires du Turkestan, du Khanat, de Boukhara, de l'Afghanistan occidental et du Cachemire, donne, quand on la distille avec de l'eau, environ 3 à 4 °/₀ d'une essence ayant une odeur désagréable, une densité de 0,975 à 0,990 et un pouvoir rotatoire d'environ — 10°. Semmler a étudié cette essence ; il en a retiré par distillation fractionnée sous pression réduite deux terpènes, dont l'un était probablement du pinène, et un sesquiterpène dont l'odeur ressemblait à celle de la lavande. Le reste de l'essence est formé principalement de composés contenant du soufre. D'après Brannt, cette essence renferme du sulfure d'allyle et du bisulfure d'allyle, mais Semmler s'inscrit en faux contre cette assertion. On y a trouvé des composés contenant du soufre et répondant aux formules $C^7H^{14}S^2$, $C^{10}H^{20}S^2$, $C^8H^{16}S^2$ et $C^{10}H^{18}S^2$, en même temps qu'un corps oxygéné ayant pour formule $C^{10}H^{16}O$, ou un multiple de cette formule.

ESSENCE DE GALBANUM

L'essence de galbanum est le produit de la distillation de la résine appelée *Peucedanum galbanifluum*, et probablement d'autres espèces originaires de Perse. Cette résine fournit de 12 à 24 % d'une essence qui a une odeur pénétrante et une saveur brûlante. Sa densité est de 0,910 à 0,940, et son pouvoir rotatoire de — 5° à + 20°. Les seuls constituants dont on ait reconnu jusqu'ici la présence sont le pinène et le cadinène.

ESSENCE D'OPOPONAX

L'essence provenant de la distillation de la résine appelée opoponax, employée aujourd'hui en parfumerie, n'est pas le produit de la plante ombellifère désignée sous l'appellation d'*Opoponax Chironium*. Nous la décrirons plus loin.

ESSENCE DE BERCE OU D'HERACLEUM

L'essence d'heracleum ordinaire provient de la distillation des fruits de l'ombelle entière de l'*Heracleum sphondylium*, l'acanthe d'Allemagne. Le rendement est de 1 à 3 %. Cette essence a une densité d'environ 0,860 à 0,880, et elle est légèrement dextrogyre. D'après Zincke, elle contient de l'alcool octylique $C^8H^{17}OH$, son éther acétique $C^{10}H^{20}O^2$ et son éther caproïque $C^{14}H^{28}O^2$. D'après Möslinger, il s'y trouve également du butyrate d'éthyle ainsi que l'éther laurique de l'alcool octylique, et quelques composés hexyliques en très petites quantités.

MM. Schimmel et Cie attirent l'attention sur un produit qu'ils ont obtenu par la distillation de l'ombelle sèche sans les fruits, qui leur a donné un rendement de 0,08 %. Cette essence a une couleur jaune brunâtre ; son odeur diffère nettement de celle des fruits. Ses constantes sont les suivantes : Densité 0,9273 à 15° ; α_D = — 0°48 ; indice d'aci-

dité 16,2 ; indice d'éther 148,6 ; indice d'éther après acétylation 195,9. L'essence est soluble dans 1,1 volume d'alcool à 80 %; l'addition d'une plus grande quantité d'alcool produit une opalescence et un fort dépôt de paraffine.

Comme termes de comparaison, ils indiquent en même temps les propriétés de deux essences obtenues par distillation des fruits seulement.

1° Rendement (rapporté à la substance sèche) 0,9 %; densité à 15° 0,8744 ; α_D + 0°38 ; indice d'acidité 15,9 ; indice d'éther 215,4 ; indice d'éther après acétylation 285,3 ; soluble dans 0,8 volume et plus d'alcool à 80 %, incomplètement soluble dans l'alcool à 70 %.

2° Rendement (rapporté à la substance sèche) 1,21 %; densité à 15° 0,8798 ; α_D + 1°,6 ; indice d'acidité 7,3 ; indice d'éther 242,4 ; indice d'éther après acétylation 276,3 ; soluble dans 1 volume et plus d'alcool à 80 %.

L'essence d'*Heracleum giganteum* a été examinée par Gutzeit ; elle se rapproche sensiblement de celle que nous venons de décrire. L'essence obtenue par Schimmel et Cie par distillation des fruits de cette plante (rendement 3,6 %) avait les constantes suivantes : densité à 15°,8722 ; α_D +1°,14 ; indice d'acidité 1,6 ; indice d'éther 288,3 ; indice d'éther après acétylation 314,2. Cette essence est soluble dans 1 volume et plus d'alcool à 80 %; elle a une odeur caractéristique analogue à celle de l'essence de berce ordinaire.

ESSENCE D'IMPÉRATOIRE

L'essence d'impératoire s'obtient par la distillation de la racine de l'*Imperatoria ostruthium*, plante originaire des régions montagneuses de l'Europe méridionale et centrale. Cette racine donne environ 1 % d'essence d'une odeur aromatique caractéristique, et qui, d'après Hirzel, contient des corps ressemblant à des alcools terpéniques. Wagner dit qu'elle renferme de l'aldéhyde angélique. Cette essence a

une densité d'environ 0,875, et distille presque entièrement entre 170° et 190°.

ESSENCE DE MEUM

Elle provient des racines du *Meum athamanticum* qui en donnent environ 0,75 °/₀. Cette essence a une densité très légèrement supérieure à 1,000, et distille entre 170° et 300.

ESSENCE DE SUMBUL

L'essence de sumbul ou de racine de musc est extraite des racines desséchées de *Ferula sumbul*. Le rendement n'est que de 0,2 à 0,4 °/₀. Son poids spécifique est de 0,950 à 0,965. Elle a une odeur prononcée de musc. Aux Indes, les racines du *Dorema ammoniacum* lui sont souvent substituées et sont employées sous la dénomination de racines de sumbul (voir essence de gomme ammoniaque).

ESSENCE DE PANAIS

L'essence de panais est tirée des fruits du *Pastinaca sativa*, qui en donnent de 1,5 à 2,5 °/₀. Cette essence a une densité de 0,870 à 0,890 ; elle est légèrement lévogyre. Elle ressemble un peu à l'essence d'heracleum ; elle contient de l'alcool éthylique, et les éthers propionique et butyrique de l'alcool octylique.

En 1906, Schimmel et Cie ont préparé pour la première fois de l'essence de panais en se servant de plantes cultivées dans les terrains d'épandage de Miltitz ; ils ont distillé séparément par la vapeur d'eau les fruits, les ombelles et les racines, mûrs et desséchés.

1. — Essence de fruits desséchés de *Pastinaca sativa* L. L'essence obtenue avec un rendement de 1,47 °/₀, d'un jaune clair, a les propriétés suivantes : densité 0,8736 à 15°, α_D — 0°9 ; n_D 1,43007 à 20° ; indice d'acidité 4,4 ; in-

dice d'éther 240,6 ; indice d'éther après acétylation 276 ; soluble dans 2,5 volumes et plus d'alcool à 80 °/°.

2.—Essence d'ombelles desséchées de *Pastinaca sativa* L. Couleur brun rouge foncé, vague odeur de graines d'ambrette. Rendement 0,3 °/₀ ; densité 1,0168 à 15° ; n_D —0°,50 ; n_D 1,50049 à 20° ; indice d'acidité 4,2 ; indice d'éther 62,9 ; indice d'éther après acétylation 86,2 ; soluble dans 6,5 volumes d'alcool à 80 °/₀ en laissant un dépôt de paraffine.

3.— Essence de racines desséchées de *Pastinaca sativa* L. Jaune clair, odeur rappelant un peu le vétiver. Rendement 0,35 °/₀ ; densité 1,0765 à 15° ; α_D — 0°,10 ; n_D 1,52502 à 20° ; indice d'acidité 3,9 ; indice d'éther 12,6 ; indice d'éther après acétylation 33,7 ; incomplètement soluble dans 10 volumes d'alcool à 80 °/₀ ; soluble dans 0,6 volume et plus d'alcool à 90 °/₀.

ESSENCE DE PEUCEDAN

Les racines du *Peucedanum officinale* et les fruits du *Peucedanum grande* donnent en petites quantités des essences qui toutes deux ont un poids spécifique d'environ 0,900 et un pouvoir rotatoire de + 30° à + 35° approximativement.

ESSENCE DE PIMPRENELLE

Elle est tirée des racines sèches de la *Pimpinella saxifraga*. Sa densité est de 0,960. Elle a une odeur agréable de persil, et commence à bouillir à environ 240°. Ses constituants ne sont pas connus.

ESSENCE DE SILAUS

Elle est le produit de la distillation des fruits du *Silaus pratensis*, qui en donnent de 1 à 1,5 °/₀. Cette essence est légèrement dextrogyre, et sa densité est de 0,980 à 0,990.

Famille des Myrtacées

ESSENCE DE PIMENT

L'essence de piment s'obtient par la distillation des fruits du *Pimenta officinalis,* Linn (*Eugenia pimenta,* De Candolle). Cette belle plante toujours verte est originaire des Antilles; on la trouve surtout dans les terrains calcaires avoisinant le littoral, dans les îles de Cuba, de Haïti, de la Trinidad, de la Dominique, d'Antigoa, dans les îles sous le Vent et dans les îles du Vent; elle croît en abondance à la Jamaïque. Les baies sont récoltées avant leur maturité, parce que, quand elles sont mûres, elles sont remplies d'une pulpe sucrée qui n'a pas l'arome caractéristique des baies vertes. Ces baies vertes, séchées au soleil, forment le piment du commerce, et la Jamaïque en exporte à elle seule, principalement du port de Kingston, pour environ 1.250.000 fr. par an. Les fruits, qui sont à peu près de la grosseur d'un petit pois ou d'un gros grain de poivre, ont une odeur aromatique rappelant un peu celle de la cannelle, de la muscade et du poivre, qui donne une odeur de clous de girofles. Ils donnent à la distillation de 3 à 4,5 °/₀ d'essence; celle-ci est rouge foncé et possède la même odeur aromatique que les fruits. Cette essence a été étudiée récemment par Schimmel et Cie qui y ont identifié les corps suivants (1) : le cinéol, la phellandrène gauche, la caryophyllène, le méthyleugénol, l'eugénol et l'acide palmitique. C'est l'eugénol qui constitue le principal élément de cette essence. L'essence de piment renferme généralement une certaine quantité de résine, due sans doute à la nature instable de quelques-uns de ses constituants.

L'eugénol qu'elle contient peut être dosé par le procédé de Thoms mieux que par tout autre (Voir *Essence de clous de girofle* et les remarques faites pour ce dosage).

(1) Schimmel et Cie, *Bulletin*, 1904, p. 83.

Cette essence a une densité de 1,040 à 1,055 ; celle-ci indique approximativement sa teneur en eugénol. Son pouvoir rotatoire est ordinairement de — 2° et ne dépasse jamais — 4°. Elle est soluble dans l'alcool à 90 °/₀ et dans le double de son volume d'alcool à 70 °/₀. L'eugénol bout à 249° ; en conséquence, la portion qui distille entre 249° et 251° est considérable ; dans les essences pures, elle n'est jamais inférieure à 60 °/₀ ; elle est ordinairement de 70 °/₀ ou même plus. Le procédé de Thoms (voir essence de *clous de girofle*) donne une proportion d'eugénol d'au moins 65 °/₀ ; le résidu non absorbé par la potasse caustique ne dépasse pas 25 °/₀.

Cette essence est employée presque exclusivement comme condiment.

ESSENCE DE CLOUS DE GIROFLE

Le giroflier est un bel arbre toujours vert originaire des Moluques. Il est cultivé dans plusieurs des îles situées au sud des Moluques, et dans les îles de Sumatra et de Penang, dans la presqu'île de Malacca, à Madagascar, aux Seychelles, à l'île Bourbon, à l'île Maurice, aux Antilles, à Zanzibar et dans l'île de Pemba ; ce sont ces deux dernières îles qui nous en fournissent le plus. Le nom scientifique du giroflier est *Eugenia caryophyllata* (*Caryophyllus aromaticus*) ; presque toutes les parties de cet arbre ont une odeur très aromatique. L'épice que nous désignons sous le nom de clous de girofle est formée des fleurs non encore épanouies et séchées ; ce sont elles qui fournissent l'essence de girofle par distillation. On fait aussi usage des tiges des fleurs, mais l'essence qu'elles produisent, bien que ressemblant beaucoup à l'essence extraite des boutons, n'a pas un arome aussi fin. Comme épice, les clous de girofle de l'île de Penang sont ceux qui se vendent le plus cher, mais les clous de Zanzibar sont également très estimés dans le

commerce ; nous devons faire remarquer toutefois, que la plupart des clous de « Zanzibar » viennent en réalité de l'île voisine de Pemba. Une falsification dont les clous de girofle sont parfois l'objet consiste à y ajouter des clous épuisés par la distillation et qui n'ont, naturellement, aucune valeur comme épice.

Il est peu de plantes qui donnent autant d'essence que le giroflier. Les clous de girofle donnent rarement moins de 15 % d'essence, et parfois leur rendement s'élève à 18 ou 19 % ; les tiges des fleurs n'en donnent que 6 % environ.

Propriétés physiques et chimiques. — Cette essence est presque entièrement composée d'un phénol, l'eugénol, et d'un sesquiterpène, le caryophyllène. Schimmel (1) y a découvert de l'acide benzoïque à l'état d'éther méthylique et de furfurol. Erdmann (2), a trouvé une petite quantité (environ 1 à 2 %) d'acétyleugénol et des traces d'un composé où entre l'acide salicylique, probablement sous la forme d'acétylsalicylate d'eugényle. H. Von Saden et W. Rojahn (3), parmi les hydrocarbures d'une essence de griffes de girofles ont isolé du naphtalène. On y a aussi décelé une petite quantité d'amylméthylcétone $C^5H^{11} — CO — CH^3$, et qui est probablement le plus important de ses constituants secondaires, car elle possède une odeur de fruit particulièrement développée et, quand elle est ajoutée à un mélange d'eugénol et de caryophyllène, elle lui communique une odeur caractéristique de clous de girofle. Ces corps contribuent certainement à former l'odeur de l'essence, mais le plus important de ses constituants est l'eugénol. A une densité élevée correspond une teneur élevée en eugénol.

On peut se rendre compte approximativement des proportions des deux constituants principaux de l'essence de girofle en considérant que le caryophyllène a une densité

(1) SCHIMMEL, *Bulletin*, avril, 1903.
(2) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1897, p. 143.
(3) *Pharm. Zeitung*, 1902, p. 779.

d'environ 0,908, tandis que celle de l'eugénol est de 1,070. Or, l'essence de clous de girofle a, d'après la Pharmacopée anglaise, une densité d'au moins 1,050. M. Parry a trouvé une densité un peu plus faible dans un échantillon absolument pur, fabriqué par un des distillateurs les plus estimés d'Angleterre. Pour les essences pures, la densité est toujours comprise entre 1,048 et 1,065, en exceptant naturellement les essences qui ont été rectifiées de façon à contenir plus d'eugénol, dans ce cas la densité approche de 1,070.

L'essence de girofle est légèrement lévogyre, mais son pouvoir rotatoire ne dépasse jamais — 1° 30′ : il est ordinairement inférieur à — 1°. Ces caractères, joints au dosage de l'eugénol, sont tout à fait suffisants pour le contrôle de la pureté de cette essence.

Dosage de l'eugénol. — La méthode proposée par Umney donne des résultats approximatifs qui sont utiles, mais elle expose à une erreur qui n'est pas négligeable. Cette méthode consiste à agiter un poids connu d'essence avec une solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de potassium dans un flacon de Hirschsohn, et à laisser la partie non absorbée se réunir dans le col gradué. On mesure cette portion et on multiplie le volume trouvé par 0,908, densité du sesquiterpène ; la partie non absorbée est considérée comme constituée par du caryophyllène, et la différence par de l'eugénol. Les hydrocarbures non combinés forment des globules qui ont une grande tendance à rester à la partie supérieure du flacon, et on éprouve de la difficulté à les faire monter plus haut et à les réunir dans le col. Toutefois on y arrive plus rapidement en chauffant le mélange. Mais ce qui constitue la source des erreurs, c'est que la solution aqueuse de potasse et d'eugénate de potassium dissout une partie de sesquiterpène, qui est ainsi compté comme eugénol, de sorte qu'on obtient un résultat trop élevé. Le procédé proposé par Thoms, s'il est plus long, donne des résultats plus exacts. Il repose sur la transfor-

mation de l'eugénol en benzoyleugénol. Voici les détails de ce procédé, auxquels il faut se conformer soigneusement si l'on veut obtenir des résultats exacts.

On met un poids d'environ 5 grammes d'essence de girofle dans un verre d'une contenance d'à peu près 150 centimètres cubes, on y ajoute 20 grammes d'une solution d'hydrate de soude à 15 %, et ensuite 6 grammes de chlorure de benzoyle. On agite, et la masse solide qui s'est d'abord formée se dissout avec un grand dégagement de chaleur en donnant naissance à du benzoate d'eugényle. Au bout de quelques minutes, la réaction est terminée et, par le refroidissement, le benzoyleugénol (benzoate d'eugényle) se prend en une masse cristalline. On ajoute 50 centimètres cubes d'eau, et l'on chauffe le tout au bain-marie jusqu'à ce que l'éther, complètement fondu, soit transformé en un liquide huileux ; on agite fortement, on laisse refroidir et l'on filtre la solution aqueuse limpide qui surnage. On lave de nouveau à deux reprises la masse cristallisée avec 50 centimètres cubes d'eau chaque fois, et on fait recristalliser dans l'alcool le benzoate d'eugényle impur obtenu, en tenant compte de sa solubilité dans ce véhicule. On verse sur le filtre employé dans les lavages précédents 25 centimètres cubes d'alcool chaud (à 90 % en poids) pour dissoudre les cristaux qui pourraient y rester, on recueille cet alcool dans le verre, et on chauffe le tout au bain-marie jusqu'à complète dissolution.

On refroidit alors la solution de façon à l'amener à 17° C, on recueille le précipité cristallin sur un petit filtre taré, placé au-dessus d'un tube de 25 centimètres cubes, et on le lave avec de l'alcool à 90 % jusqu'à ce que le liquide filtré mesure exactement 25 centimètres cubes. On met alors le filtre avec les cristaux dans un flacon dessiccateur, et on note le poids quand il est devenu constant. On déduit du poids total celui du filtre et du flacon dessiccateur, et l'on a les éléments nécessaires pour calculer le poids du benzoyl-

eugénol. A ce dernier poids on ajoute 0 gr. 55, qui représente le poids de benzoyleugénol dissous par 25 centimètres cubes d'alcool à 90 °/₀ à 17° C, ainsi que l'expérience l'a démontré.

Le dernier chiffre obtenu est celui du benzoyleugénol ; il permet de calculer facilement la proportion de l'eugénol, celui-ci ayant pour formule $C^{10}H^{12}O^{2}$, et le benzoyleugénol $C^{17}H^{16}O^{3}$, de sorte que $\frac{164\,x}{268\,y} \times 100$ représente la proportion centésimale de l'eugénol, si x est le poids du benzoyleugénol obtenu et y le poids de l'essence employée au dosage. Dans ces conditions on ne doit pas trouver moins de 75 °/₀ pour l'eugénol, ni moins de 82 °/₀ si on le dose en l'absorbant par la potasse ; le chiffre généralement obtenu est de 85 à 90 °/₀. Comme les points d'ébullition de l'eugénol et du caryophyllène sont élevés tous deux, il ne doit pas passer une quantité appréciable d'essence au-dessous de 245° ni même à quelques degrés plus haut. Au moyen de ces essais, on s'assurera si l'eugénol est en quantité suffisante ; c'est là un point très important, parce qu'on enlève souvent à l'essence une partie de l'eugénol pour l'employer à la fabrication de la vanilline ou pour le vendre tel quel. D'autre part, on sera certain que l'essence ne contiendra ni térébenthine ni pétrole si elle se dissout facilement dans l'alcool à 90 °/₀.

Dosage de l'eugénol total, procédé Thoms. — Partant de ce fait que l'eugénol est contenu dans l'essence de girofle non seulement comme tel, mais aussi sous forme d'éther, M. Thoms [1] a apporté à son premier procédé une modification qui permet de doser l'eugénol total, aussi bien sous forme d'éther qu'à l'état libre.

La nouvelle méthode comporte une double modification qui consiste : 1° à saponifier au préalable de l'essence de girofle (5 grammes) au moyen de 20 grammes d'une solu-

(1) *Archiv. der Pharmacie*, 1903, p. 592. SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1904.

tion de soude caustique à 15 °/₀, en chauffant le mélange dans un becherglass au bain-marie pendant une demi-heure ; 2° à séparer la solution du dérivé sodique de l'eugénol, d'où l'on élimine les sesquiterpènes avant d'ajouter le chlorure de benzoyle. A cet effet, on verse le contenu encore chaud du becherglass dans un petit décanteur muni d'un tube d'écoulement et, après séparation des deux couches liquides, on laisse écouler de nouveau la solution d'eugénate sodique dans le becherglass. Les sesquiterpènes restants sont lavés à deux reprises, chaque fois avec 5 centimètres cubes de soude cautique à 15 °/₀ et les deux lessives sont ajoutées à la solution du dérivé sodique de l'eugénol. On introduit alors la quantité nécessaire de chlorure de benzoyle (6 gr.) et l'on agite ; la réaction se produit avec un vif dégagement de chaleur. On décompose la dernière partie de chlorure de benzoyle inattaquée en chauffant pendant un peu de temps au bain-marie, et l'on continue le dosage d'après la première méthode décrite plus haut.

M. Toms propose également une légère modification au dosage de l'eugénol libre dans l'essence de girofle et indique le mode d'opérer. On procède comme suit : On dissout 5 grammes d'essence de girofle dans 20 grammes d'éther, on agite rapidement la solution dans un entonnoir à décantation avec 20 grammes de soude caustique à 15 °/₀. On laisse écouler la solution d'eugénate sodique dans un becherglass, on lave l'éther contenant les sesquiterpènes à deux reprises, chaque fois, au moyen de 5 grammes de solution de soude au même titre ; on chauffe les solutions alcalines pour les débarrasser de l'éther dissous et l'on benzoyle alors dans les conditions habituelles.

De cette façon, l'on dose aussi bien l'eugénol libre que l'eugénol contenu dans l'essence de girofle sous forme d'éther.

Grâce à ces modifications, on obtient des résultats satisfaisants même pour les essences pauvres en eugénol (con-

tenant moins de 70 %), ce qui, avec le premier procédé, n'était possible que pour les essences à titre élevé.

Une essence extraite par Schimmel et Cie (1) de girofles d'Amboine concassées présentait les propriétés suivantes : densité à 15° 1,0456 ; α_D — 1°,24 ; teneur en phénol 78 à 79 %. L'essence formait une solution claire avec environ 1 volume d'alcool à 70 % ; avec 4-5 volumes d'alcool elle formait une solution trouble ; le trouble persistait après une nouvelle addition d'alcool. Le mérite de cette essence consiste dans la grande finesse de son arome, et en cela elle est manifestement supérieure à l'essence ordinaire.

L'essence de tiges de fleurs ne diffère pas notablement de l'essence de clous de girofle au point de vue de la composition chimique, bien que son arome soit moins délicat et qu'elle contienne un peu moins d'eugénol. Elle est assez employée en pharmacie, mais on en utilise bien davantage pour la préparation des liqueurs et de la parfumerie ; elle a une très grande importance commerciale.

ESSENCE DE BAY

Cette essence est le produit de la distillation des feuilles du *Pimenta acris* (*Eugenia acris*), et probablement d'autres espèces très voisines, toutes plantes qui croissent aux Antilles. Certains auteurs disent qu'elle est extraite du *Myrcia acris*, mais on n'est pas fixé sur la question de savoir si cette plante est identique au *Pimenta acris*. L'essence la plus estimée vient de l'île Saint-Thomas. Le rendement est de 2 à 3 %.

Propriétés physiques et chimiques. — D'après Markoe (*Pharm. Journ.* [3], VIII, p. 1.005), il y a deux phases distinctes dans la distillation de cette essence : il distille d'abord une essence légère qui passe rapidement, ensuite

(1) Schimmel, *Bulletin*, oct. 1904.

une essence lourde qui passe plus lentement. Bien entendu, cette particularité indique simplement qu'il y a dans l'essence de bay des éléments à points d'ébullition très différents. La Pharmacopée des Etats-Unis ayant indiqué 1,040 pour la densité approximative de l'essence, il en est résulté que les fractions les plus lourdes ont été mises dans le commerce sous le nom d'essence de bay. Mais les essences pures et normales ont une densité variant de 0,965 à 0,995, et les essences à poids spécifique plus élevé doivent être regardées comme suspectes, car elles peuvent être falsifiées avec de l'essence de girofle ou de l'essence de piment.

Cette essence diffère beaucoup dans ses propriétés suivant la provenance des feuilles d'où elle est tirée. Une essence distillée des feuilles vertes de *Pimenta acris* par Schimmel et Cie (1) avait les propriétés suivantes : densité 0,9753 à 15° ; α_D — 3° ; teneur en phénols 64 %. Elle était soluble dans l'alcool à 90 %, mais l'addition de plus d'un volume rendait le mélange opalescent.

Trois autres essences examinées par les mêmes chimistes (2) ont fourni les chiffres suivants :

	A	B	C
Densité à 15°.	0,9500	1,0198	1,0301
Teneur en phénols	55 %	73 %	61 %
Volume d'alcool à 90 % nécessaire pour dissoudre (3)	0,5	0,5	0,4 (4)

A et B, essences distillées à l'île Saint-Dominique. A, fraction surnageante, B, fraction plus lourde que l'eau. C, pro-

(1) Schimmel, *Bulletin*, octobre 1903.
(2) Schimmel, *Bulletin*, octobre 1904.
(3) Une plus grande quantité d'alcool détermine un trouble.
(4) Alcool à 80 %.

duit distillé par Schimmel et Cie avec des feuilles importées des Indes. Cette dernière possède un arome plus fin que les précédentes. Un essai fait avec des feuilles provenant des îles Bermudes a fourni aussi une essence très vulgaire [1].

L'essence de bay est légèrement lévogyre, mais, quand elle est pure, son pouvoir rotatoire ne dépasse pas — 10°. La proportion centésimale des phénols (voir essence de girofle) est un facteur important dans l'estimation de la valeur de cette essence. Dans une essence pure, cette proportion n'est pas inférieure à 60. La Pharmacopée des Etats-Unis indique l'essai suivant, au moyen duquel on peut s'assurer s'il y a falsification au moyen d'essence de girofle ou d'essence de piment. « Si à 3 gouttes de cette essence contenue dans un petit tube d'essai, on ajoute 5 gouttes d'acide sulfurique concentré et si, après avoir bouché le tube, on laisse reposer le mélange pendant une demi-heure, on obtiendra une masse résineuse. Si l'on ajoute à cette masse 4 centimètres cubes d'alcool étendu et qu'on agite vigoureusement le mélange et le chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition, le liquide doit rester presque incolore ; s'il est falsifié par un des moyens indiqués ci-dessus, il se colore en rouge ou rouge pourpre ».

Les connaissances que nous avons sur les propriétés chimiques de cette essence sont dues principalement à Mittmann (*Arch. Pharm.*, XXVII, p. 529), qui a été le premier à en faire une étude approfondie, et à Power et Kleber qui ont éclairci plusieurs points laissés dans l'obscurité par ce chimiste. D'après Mittmann, elle contient du pinène et probablement du dipentène, en même temps que de l'eugénol, son principal constituant, et l'éther méthylique de l'eugénol. Il croyait aussi qu'elle renferme un diterpène, mais ce corps s'était probablement formé par

(1) SCHIMMEL, *Bulletin*, octobre 1904.

polymérisation au cours des distillations faites dans son laboratoire. Power et Kleber nient qu'elle renferme soit du pinène, soit du dipentène, et disent qu'il ne s'y trouve qu'un seul terpène, le phellandrène gauche. Les composés oxygénés que ces chimistes disent y avoir identifiés sont l'eugénol, le méthylgénol, le chavicol, le méthylchavicol et le citral. Ils y ont trouvé, en outre, un hydrocarbure de la formule $C^{10}H^{16}$ ayant le poids spécifique extraordinairement bas de 0,802. En raison de ce chiffre, et de différentes considérations d'un autre ordre, il n'est pas possible que ce corps soit un terpène ; ces chimistes l'ont appelé myrcène, et ils le regardent comme un composé à chaîne ouverte. Il n'y a pas de preuve certaine que leur supposition soit exacte.

Falsifications. — Cette essence est quelquefois falsifiée avec des essences de girofle et de piment, qui élèvent son poids spécifique, et qu'il faut rechercher comme il a été indiqué ci-dessus. On y ajoute parfois aussi de l'essence de térébenthine. Ce corps modifie le pouvoir rotatoire et le poids spécifique de l'essence de bay. Si l'on distille l'essence falsifiée avec de l'essence de térébenthine dans un petit ballon à distillation fractionnée, les premières portions contiennent la plus grande partie de l'essence de térébenthine. En supposant que l'essence de bay pure ne contienne pas de pinène, on peut y déceler l'essence de térébenthine en ajoutant au premier dixième distillé, par exemple, un volume égal de nitrite d'amyle et deux volumes d'acide acétique glacial. Le mélange est maintenu froid dans la glace et le sel ; on mélange parties égales d'acide acétique glacial et d'acide chlorhydrique, et on verse ces acides goutte à goutte dans le mélange aussi longtemps qu'il se produit une coloration bleue. S'il y a du pinène, il se forme un précipité blanc cristallin de nitrosochlorure de pinène $C^{10}H^{16}AzOCL$. De cette manière on peut déceler avec certitude 10 °/₀ d'essence de térébenthine. Quand l'essence est pure, elle se dissout faci-

lement dans l'alcool à 90 %. Cette essence est très employée en parfumerie, surtout en Angleterre et en Amérique, pour la préparation de l'eau de toilette au « Bay rum ».

ESSENCES D'EUCALYPTUS

L'Eucalyptus. — C'est en 1792 que l'eucalyptus fut observé pour la première fois sur la terre de Van Diémen par Labillardière, allant avec Entrecasteaux à la recherche de Lapérouse. L'Australie et la terre de Van Diémen en sont couvertes; il y forme d'immenses forêts toujours vertes, et sa hauteur est de 60 à 70 mètres; il atteint quelquefois 100 mètres. Le gommier bleu de Tasmanie (Caron lui donne aussi ce nom) croît sur les collines pierreuses exposées à toutes les fureurs des tempêtes. D'ailleurs tous les terrains lui conviennent, depuis ceux des fraîches vallées jusqu'aux cimes les plus arides.

Les eucalyptus ont été introduits successivement dans presque toutes les contrées de la terre. En Europe, les premiers exemplaires ont été plantés au commencement du XIXe siècle dans le jardin botanique de Naples; mais l'importance de l'eucalyptus comme arbre forestier ne fut reconnue que vers 1860. Les eucalyptus furent introduits en France en 1854, et leur culture s'étendit peu à peu des bords de la Méditerranée aux pays limitrophes. En même temps, les Français importèrent l'arbre, surtout l'*E. globulus* en Algérie où il en existe maintenant de grandes plantations. Depuis 1870, on cultive beaucoup aussi l'*E. rostrata* Schlecht, tandis que les autres espèces sont plutôt réservées aux jardins privés et n'ont que peu d'importance pour la culture en grand.

Aux Indes Orientales on a commencé à les cultiver en 1863, et les résultats les plus favorables y ont été obtenus dans les Nilghiris. Actuellement l'Australie, les

Indes, l'Algérie et quelques autres pays méditerranéens sont les principaux producteurs. L'Amérique du Nord, où l'eucalyptus a été amené dès son introduction en France, donne également de grandes espérances. Citons enfin les colonies anglaises sud-africaines, les colonies anglaises et allemandes de l'Afrique tropicale et le Congo, qui s'adonnent avec succès à la culture de l'eucalyptus. Dans le Bas-Congo et le Katanga, on a adopté l'*E. globulus ;* dans l'Afrique orientale et les colonies allemandes du Sud-Ouest, on a entrepris des essais avec quatre espèces : *E. loxophleba* Benth., *E. redunca* Schau., *E. Salmonophloia* F. v. M. *E. Salubris* F. v. M.

Après les palmiers, les eucalyptus sont bien les arbres les plus utiles de la terre : ils donnent leur ombrage, servent d'abri contre le vent pour les plantations, produisent de la gomme, de la résine, du miel, du bois de travail et de chauffage, et de l'essence. Leur croissance rapide permet de profiter de ces avantages au bout d'un temps relativement court. Récemment on a même découvert dans quelques espèces du caoutchouc jusque dans les feuilles. On plante aussi des eucalyptus dans les pays de montagne ; dans ce but on choisit généralement les espèces à croissance lente, parce qu'elles sont plus résistantes et réussissent admirablement, même à des altitudes de 2 000 mètres. *E. Carynocalix* F. v. M., *E. creba* F. v. M., *E. diversicolor* F. v. M., *E. sideroxylon* Cunn., *E. globulus* Labill. et *E. terreticornis* Sm. s'y prêtent très bien (1).

L'importance de la production d'essence d'eucalyptus va toujours en augmentant. La seule province de Victoria en exporte environ 250 tonnes par an. La production du Portugal et de l'Algérie, bien que faible en comparaison de l'Australienne, se chiffre cependant par quelques milliers

(1) E. de WILDEMAN. Notices sur les plantes utiles ou intéressantes de la flore du Congo, 1903, I. 775-221.

de kilogrammes. C'est l'*Eucalyptus globulus* qui fournit la majeure partie de cette essence ; mais de nombreuses autres variétés sont également exploitées et distillées en Australie. Le bulletin Schimmel [1] a publié une liste de 109 essences d'eucalyptus divers, collectionnées par Baker et Smith, directeurs du musée technologique de Sidney, avec indication des rendements moyens et des constituants reconnus pour chacune des variétés. Nous reproduisons plus loin ce document qui est le tableau d'ensemble le plus complet qui ait été publié sur ce sujet.

Le classement botanique de ces nombreuses variétés d'eucalyptus n'est pas sans offrir de sérieuses difficultés. Baker et Smith ont cru résoudre la question en classant les variétés en première ligne d'après la nature et la proportion des constituants chimiques des essences qu'elles fournissent. J.-H. Maiden s'élève contre cette méthode de classification : les caractères invoqués par le botaniste doivent être avant tout morphologiques [2] ; mais dans l'application, la question de principe rencontre de grosses difficultés. Les termes de transition d'une variété à l'autre sont parfois très nombreux, et les différences d'un type à l'autre sont quelquefois si faibles qu'elles échappent à la classification.

Les essences obtenues par la distillation des feuilles des différentes espèces d'eucalyptus présentent également entre elles des différences parfois si considérables que le terme d'essence d'eucalyptus est dépourvu de sens si l'on n'indique de quelle espèce on entend parler. Pour procéder avec méthode, nous décrirons d'abord l'essence d'*Eucalyptus globulus,* la plus importante de ce genre, et nous passerons ensuite en revue les principales essences fournies par d'autres espèces.

(1) SCHIMMEL, *Bulletin*, octobre 1904.

(2) Divers mémoires publiés dans *Journ. and Proc. of the royal Soc. of* N. S. W.

Eucalyptus globulus (Essence d'). — Cet arbre est le « blue gum » (gommier bleu) de la Tasmanie. Comme on le verra dans la suite, ce nom de « blue gum » est également appliqué à un certain nombre d'autres eucalyptus. Les feuilles fraîches rendent de 0,8 à 1,5 °/₀ d'essence. Celle-ci est de couleur jaune clair ; elle a une densité comprise entre 0,910 et 0,930 et contient de 50 à 65 °/₀ de cinéol ou eucalyptol. Son pouvoir rotatoire varie de + 1° à + 10° ; il s'élève rarement à + 15°. En outre du cinéol, elle contient du pinène droit, des traces d'alcools éthylique et amylique, et des aldéhydes valérique, butyrique et caproïque. Cette essence est la plus estimée de toutes les essences d'eucalyptus médicinales du commerce. Elle est très employée comme remède contre la grippe. Il est établi maintenant qu'elle doit son efficacité à la présence du cinéol, qui y a été découvert par Cloez.

Le cinéol a une densité de 0,930 et est optiquement inactif, tandis que le terpène qui l'accompagne a une densité d'environ 0,860 et un pouvoir rotatoire qui varie de + 10° à — 10°. La Pharmacopée britannique exige que l'essence d'eucalyptus prenne une consistance demi-solide quand on la mélange avec de l'acide phosphorique sirupeux. On décèle la présence de quantités un peu considérables de phellandrène par la réaction bien connue que donne le nitrite de sodium. On opère comme suit : à 2 centimètres cubes d'essence dissous dans 4 centimètres cubes d'acide acétique glacial, on ajoute 3 centimètres cubes d'une solution saturée de nitrite de sodium, en agitant constamment le mélange en le refroidissant. L'essence reste liquide quand elle ne contient pas de phellandrène. Quoique aucun de ces caractères ne permette de faire un dosage direct du cinéol, leur ensemble permet de rejeter toute essence qui contient moins de 50 °/₀ environ de ce corps. D'après J. Parry, les limites imposées pour la densité sont trop étroites. Il a examiné un grand nombre d'essences d'eucalyptus contenant de 45 à

52 °/₀ de cinéol, qui avaient tous les caractères indiqués ci-dessus sauf que leur densité était de 0,906 à 0,910.

Dosage du cinéol. — Le dosage du cinéol présente de l'importance. Les premières tentatives faites dans ce sens ont donné des résultats évidemment trop faibles. La méthode la plus employée consistait à soumettre l'essence à une série de distillations fractionnées, à refroidir à — 15° les fractions distillant entre 173 et 190° et à éliminer ensuite par filtration la portion restée liquide ; on recueillait les cristaux ainsi obtenus, on soumetttait la portion liquide à un nouveau fractionnement, on la congelait de nouveau, et finalement on pesait le cinéol total cristallisé. Ce procédé donne lieu à une perte de 10 °/₀ en moyenne, en supposant que l'essence contienne 50 à 60 °/₀ de cinéol.

Scammel, d'Adélaïde, a fait breveter un procédé de préparation du cinéol pur, qui est basé sur la propriété que possède le cinéol de former avec l'acide phosphorique un composé soluble dans l'eau d'où il est facile de le retirer à l'état libre. Cette méthode a été appliquée au dosage du cinéol, et c'est jusqu'à présent celle qui donne les résultats les plus satisfaisants. Toutefois, elle donne également lieu à une erreur de plusieurs unités. Nous estimons qu'elle permet à un opérateur habile d'obtenir des résultats exacts à 3 °/₀ près tant que la proportion du cinéol n'est pas inférieure à 30 °/₀ ; si l'essence en contient moins, il y a lieu de la traiter par fractionnement.

Dans le procédé Scammel, on opère comme suit : à un poids connu d'essence on ajoute goutte à goutte 1 fois à 1 fois $^1/_2$ son poids d'acide phosphorique d'une densité de 1,75, en ayant soin de maintenir le mélange au froid et de l'agiter sans interruption. Le magma cristallisé ainsi formé est mis à égoutter aussi complètement que possible, puis il est pressé entre du papier à filtrer. Quand on a enlevé des cristaux le plus possible de terpènes et de l'acide phosphorique dont ils sont imprégnés, on les décompose par

l'eau chaude dans un tube gradué. Après refroidissement, on mesure le volume du cinéol et l'on calcule son poids d'après sa densité. Le cinéol séparé doit cristalliser facilement quand on le refroidit à — 3°, sinon il doit être considéré comme impur et il y a lieu de recommencer l'opération précédente. Pour les essences riches en cinéol, une proportion considérable du volume total distille entre 170 et 190°.

Les principales sortes d'eucalyptus dont on a étudié les essences sont les suivantes.

Eucalyptus amygdalina. — C'est la « menthe poivrée à feuilles étroites », ou la menthe poivrée « brune » ou « blanche » de la province de Victoria ; on la trouve aussi dans l'Australie méridionale, en Tasmanie et dans la Nouvelle-Galles du Sud. Elle ne se rencontre pas dans l'Australie occidentale. C'est une plante qui produit de l'essence en abondance, c'est même une de celles qui en produisent le plus, car les feuilles en donnent parfois jusqu'à 4 °/₀. L'eucalyptus amygdalina est un des arbres les plus gigantesques que l'on connaisse, car il atteint parfois une hauteur de 90 et même de 135 mètres. Autrefois l'essence de cet eucalyptus était très estimée, mais comme elle ne contient que très peu de cinéol, elle cesse d'être recherchée et se vend maintenant à très bon marché. Cette essence, dont l'odeur n'est pas particulièrement agréable, a une densité de 0,855 à 0,890 et un pouvoir rotatoire de — 25° à — 80°. Son constituant principal est un terpène, le phellandrène ; le seul autre élément qu'on y ait identifié est le cinéol, qui s'y trouve dans la proportion de 5 °/₀ dans les échantillons à faible densité ; cette proportion s'élève jusqu'à 25 °/₀ dans les échantillons à densité considérable.

Eucalyptus Baileyana. — C'est un des nombreux arbres connus dans leur pays d'origine sous le nom de « stringy bark » : on le trouve surtout dans le nord de la Nouvelle-Galles du Sud, et dans la partie méridionale du district de Queensland, qui confine à cette province. Les feuilles four-

nissent environ 1 °/₀ d'une essence ayant une odeur de mélisse, partiellement masquée toutefois par le cinéol. Sa densité est comprise entre 0,890 et 0,920 (on a signalé des densités allant de 0,940 à 0,980, mais elles sont bien improbables). Elle paraît contenir jusqu'à 25 ou 30 °/₀ de cinéol, un peu de citral et du phellandrène.

Eucalyptus calophylla R. Br. (Red gum). — L'essence obtenue avec un rendement de 0,248 °/₀, a une couleur rouge foncé et une odeur de térébenthine. Densité à 15° 0,8756 ; α_D + 22°9 ; indice de saponification 10,51 ; donne une solution trouble avec 10 volumes d'alcool à 80 °/₀. L'essence se compose en grande partie de pinène droit ; elle renferme, en outre, du cymène, des sesquiterpènes et de petites quantités d'éthers de l'acide acétique. Le cinéol n'a pu être décelé qu'à l'état de traces dans les parties de l'essence bouillant vers 176° ; on n'y a point trouvé de phellandrène, ni d'aromadendral, ni de pipéritone. La couleur foncée de l'essence disparaît quand on l'agite avec une solution diluée de carbonate de soude.

Eucalyptus capitellata. — Cet arbre se trouve dans les provinces de Victoria et de Queensland. Son essence, non encore étudiée, a une odeur qui rappelle celle de la menthe poivrée. Elle a une densité de 0,915 et contient environ 35 à 40 °/₀ de cinéol et des traces d'un corps cristallisé, qu'on a appelé *eudesmol*.

Eucalyptus cneorifolia. — Cet eucalyptus se trouve principalement dans l'île du Kangourou, au sud de l'Australie. C'est un arbre relativement petit ; il atteint rarement la hauteur de 4 mètres ou de 4m,50. Il est connu dans le pays sous l'appellation d' « eucalyptus à feuilles étroites ». Cet arbre était autrefois considéré comme une variété de l'*Eucalyptus oleosa*, mais on sait maintenant qu'il constitue une espèce spéciale. L'essence d'*eucalyptus cneorifolia* est entré dans le commerce il y a quelques années sous le nom d'*oleosa*, mais elle diffère absolument de l'es-

sence autrefois distinguée par le même nom. Elle est très riche en cinéol, et sa densité atteint 0,915, 0,925 et même davantage. Son pouvoir rotatoire est faible, il dépasse rarement 4° ou 5° dans un sens ou dans l'autre. Elle a une odeur secondaire qui rappelle celle du cumin. Elle contient de 50 à 70 °/₀ de cinéol et une petite quantité d'aldéhyde cuminique. Cette essence est très estimée comme produit médicinal.

Eucalyptus corymbosa. — C'est le « bloodwood » de la Nouvelle-Galles du Sud. On le trouve dans cette colonie, et dans la province de Queensland, principalement près du littoral. Ses feuilles donnent environ 4 °/₀ d'une essence dont la densité est d'à peu près 0,880. D'après Maiden, elle a une odeur aromatique rappelant celles du citron et de la rose. Sawyer dit qu'elle est riche en cinéol, mais c'est là une erreur, car elle n'en contient qu'une petite quantité, et probablement des aldéhydes de la série du géraniol.

Eucalyptus crebra. — C'est une des nombreuses plantes appelées « iron-barks » dans la province de Queensland. Son essence est jaune vif, et très riche en eucalyptol ; elle ressemble beaucoup à celle de l'*Eucalyptus globulus*.

Eucalyptus dealbata. — Cette plante ne se trouve que dans les régions arides de la province de Queensland et de la Nouvelle-Galles du Sud. Ses feuilles donnent jusqu'à près de 3 °/₀ d'une essence ayant une odeur agréable de mélisse et appartenant à la catégorie des essences d'eucalyptus à parfum suave. Beaucoup de personnes trouvent qu'elle a une odeur plus fine que toute autre essence d'eucalyptus. Elle a une densité de 0,885 à 0,900 et contient du citronnellal et du citronnellol ou du géraniol. Si l'on fait sécher les feuilles avant de les distiller, l'essence change de nature, et l'on dit qu'elle a alors une densité supérieure à 0,940.

Eucalyptus dextro-pinea. — Cette espèce a été décrite tout récemment par Baker. C'est une « stringy bark » de

la Nouvelle-Galles du Sud, connue sous le nom de « messmate ». Ses caractères botaniques ne diffèrent pas beaucoup de ceux de plusieurs autres espèces déjà décrites, mais son essence se distingue par une forte proportion de pinène. Le rendement est d'environ 8 %. L'essence d'eucalyptus dextro-pinea est dextrogyre, et sa densité est de 0,873 à 0,876. On y a découvert des aldéhydes en petites quantités (voir *Eucalyptus laevo-pinea*).

Eucalyptus diversicolor F. v. M. (*Karri*). — Rendement 0,825 %. L'essence brute, couleur jaune citron, sent la térébenthine et est soluble dans un volume d'alcool à 80 %. Densité à 15° 0,9145 ; α_D + 30°1 ; indice de saponification 53,2. L'essence se compose principalement de pinène droit, d'environ 5 % de cinéol et d'environ 20 % d'un éther acétique. On n'y a pu déceler le phellandrène.

Eucalyptus dumosa. — Cette plante est un des eucalyptus nains constituant la brousse (le « scrub ») de certaines parties de la province de Victoria, de la Nouvelle-Galles du Sud et de l'Australie méridionale. L'essence d'eucalyptus dumosa a de la valeur au point de vue médicinal ; sa densité est d'environ 0,900 à 0,912, et elle contient de 30 à 50 % de cinéol. Elle a une odeur de camphre très marquée.

Eucalyptus eugenoïdes. — Les feuilles de cet arbre donnent environ 0,7 % d'une essence d'odeur agréable, dont la densité est d'environ 0,905 à 0,910, et le pouvoir rotatoire de + 4° à + 16°. Elle contient de 25 à 35 % de cinéol et peu ou point de phellandrène.

Eucalyptus gomphocephala D. C. (*Touart* ou *Tooart*). Rendement en essence 0,031 %. L'essence a une couleur rougeâtre et une odeur rance, désagréable, qui ne rappelle que très peu celle des essences d'eucalyptus. Elle se compose principalement de terpènes, dont une grande proportion de phellandrène ; par suite, elle est peu soluble et ne donne pas une solution limpide même avec 10 volumes

d'alcool à 80 %. On y a trouvé un éther acétique, mais pas de cinéol. Densité à 15° 0,8759.

Eucalyptus goniocalyx. — Cet arbre est connu dans la province de Victoria sous la dénomination de « spotted gum » (eucalyptus tacheté) ou de « white gum » (eucalyptus blanc), mais dans la Nouvelle-Galles du Sud on le désigne généralement par le nom de « blue gum » (eucalyptus bleu). L'essence qu'on en tire est d'un jaune vif, d'une odeur suffocante, d'une densité de 0,915 à 0,920, et contient du cinéol.

Eucalyptus gracilis. — Cet arbre habite les mêmes régions que l'*Eucalyptus dumosa*, et se trouve aussi dans la province de Queensland. Son essence contient une assez grande proportion de cinéol. Il y en a quelques cultures dans la province de Victoria.

Eucalyptus hæmostoma. — C'est un des nombreux eucalyptus blancs de la Nouvelle-Galles du Sud et de la province de Queensland. Les feuilles donnent environ 2 % d'une essence presque incolore qui, d'après le Dr Bancroft, possède une odeur intermédiaire entre la menthe poivrée et le géranium. Sa densité est de 0,880 à 0,890. On y a découvert du cymène et de l'aldéhyde cuminique ; il s'y trouve peut-être aussi de la menthone. Schimmel et Cie considèrent que son odeur ressemble à celle de l'essence de cumin.

Eucalyptus incrassata. — Cette plante est assez cultivée dans la province de Victoria ; elle fournit une essence contenant une proportion assez grande de cinéol. Elle n'a pas été étudiée à fond.

Eucalyptus laevo-pinea. — Cette plante a été récemment signalée par Baker comme constituant une nouvelle espèce. C'est le « stringy bark » à sommet argenté de la Nouvelle-Galles du Sud. Au point de vue botanique, il n'y a que de très légères différences entre cet arbre et l'*Eucalyptus dextro-pinea* (voir ci-dessus) ; mais son essence

diffère de celle de l'Eucalyptus dextro-pinea en ce qu'elle est principalement composée de pinène gauche et qu'elle ne contient qu'une très petite quantité de cinéol. Sa densité est d'environ 0,873. Smith, qui a examiné ces essences (celles d'Eucalyptus dextro-pinea et d'*Eucalyptus laevo-pinea*), propose à tort de donner respectivement les noms d'eucalyptène et d'eudesmène aux pinènes qu'il en a tirés. En réalité les hydrocarbures qu'il en a obtenus étaient simplement du pinène ordinaire souillé de quelques impuretés, de sorte que leurs pouvoirs rotatoires ne concordaient pas exactement avec celui que l'on connaît à cet hydrocarbure ; en donnant aussi légèrement deux noms au même produit, on ne ferait que ramener la confusion qui régnait dans le groupe des terpènes avant que Wallach n'eût entrepris la tâche d'en faire une classification exacte.

L'*Eucalyptus leucoxylon* est un « white gum » (eucalyptus blanc) de la province de Victoria et de l'Australie méridionale. Il est aussi connu sous les appellations de « boxwood » (bois de buis) ou de « mountain ash » (frêne sauvage). Il se trouve également dans la province de Queensland et dans la Nouvelle-Galles du Sud. Ses feuilles donnent un peu plus de 1 °/₀ d'une essence dont la densité est de 0,920 à 0,925, et qui contient une assez grande proportion de cinéol.

Eucalyptus longicornis. — Cette plante est le « morell tree » de l'Australie occidentale ; il se trouve aux sources de la rivière Swan, et plus souvent vers l'est. Ses feuilles fournissent un grand rendement en essence, mais celle-ci n'a pas encore été étudiée à fond.

Eucalyptus longifolia. — Cet arbre, connu sous le nom de « woolly-but », se rencontre dans la Nouvelle-Galles du Sud et dans le district de Gippsland, province de Victoria. Son essence a une odeur camphrée ; l'échantillon dont l'analyse a été consignée avait une densité de 0,940 et était peut-être falsifié.

Eucalyptus loxophleba. — Cet arbre est le York gum (eucalyptus de York) de l'Australie occidentale, ainsi nommé parce qu'il se rencontre en abondance dans le voisinage de York. Il est très répandu sur les pentes orientales de la chaîne des monts Darling, et c'est un des arbres les plus appréciés de la colonie pour les bois de construction qu'il fournit. Son essence a été étudiée par J. Parry qui s'est assuré qu'elle ne contient que 15 °/₀ de cinéol environ. Son pouvoir rotatoire est d'à peu près + 5° et sa densité de 0,883. Elle contient du phellandrène et un autre terpène, en même temps qu'une portion considérable d'aldéhydes ou de cétones. Son odeur est irritante et très désagréable.

Eucalyptus macrorhyncha. — D'après Baker et Smith, les feuilles de cette plante donnent environ 0,3 °/₀ d'une essence brun rougeâtre d'une odeur agréable. Sa densité est de 0,927. Cette essence contient jusqu'à 53 °/₀ de cinéol, avec des traces de phellandrène et d'éthers. Elle contient aussi en quantité considérable un composé cristallisé fondant à 74° auquel ces chimistes ont donné le nom d'eudesmol.

Eucalyptus maculata, var. citriodora. — Cet arbre, l'eucalyptus « à odeur de cédrat », se trouve le long de la côte de la province de Queensland, et vers le sud jusqu'à Port Jackson. C'est une variété du « spotted gum » (eucalyptus tacheté) ou *Eucalyptus maculata* de la Nouvelle-Galles du Sud (l'eucalyptus maculata est très peu odorant). Cette variété fournit l'essence odorante typique d'eucalyptus. Les feuilles en rendent de 1 à 4 °/₀ ; l'essence a une odeur de mélisse, sa densité est de 0,870 à 0,905 et son pouvoir rotatoire de + 2° au maximum. Elle contient une très grande quantité de citronnellal ; Schimmel et Cie en ont trouvé jusqu'à 95 °/₀ dans un échantillon. Elle contient aussi du géraniol. Cette essence a une odeur des plus agréables, et convient parfaitement pour parfumer les savons ; son odeur est beaucoup plus délicate que celle de

l'essence de citronnelle, à laquelle elle ressemble un peu par ses caractères généraux.

Eucalyptus marginata Sm. (*Jarrah*). — Le rendement en essence varie suivant qu'on distille des feuilles d'arbres âgés ou d'arbres très jeunes (*suckers*) : dans le premier cas, on en obtient 0,243 °/₀, dans le second 0,198 °/₀. L'essence tirée des feuilles des suckers est plus riche en terpènes, par suite moins dense et moins soluble que celle tirée d'arbres vieux. — Essence de feuilles âgées : densité 0,9177 ; α_D — 8°,5 ; indice de saponification 13,1 ; soluble dans 1 volume d'alcool à 80 °/₀. — Essence de feuilles de suckers : densité à 15° 0,8889 ; α_D — 10°,4; indice de saponification 10,25 ; soluble dans 5 volumes d'alcool à 80 °/₀.

Les essences brutes ont une couleur rouge et dégagent l'odeur d'aromandendral. Elles contiennent du cymène, de l'aromandendral, des traces de pinène et d'eucalyptol, et en outre du géraniol (?) sous forme d'acétate. On n'y a point trouvé de phellandrène.

Eucalyptus microcorys. — C'est le « sallow-wood » (marceau) de la Nouvelle-Galles du Sud, ou le « terpentine tree » (arbre à térébenthine) de la province de Queensland. Il donne de 1 à 2 °/₀ d'une essence dont la densité varie entre 0,895 et 0,930. Il semble que le cinéol soit le seul de ses constituants dont la présence ait été constatée avec certitude ; d'après certains auteurs, cette essence, quand elle est bien préparée, constitue un excellent parfum.

Eucalyptus obliqua. — Cet arbre est généralement connu sous les noms de « strong bark » ou de « stringy bark » en Tasmanie et dans la province de Victoria. Il se trouve aussi dans la Nouvelle-Galles du Sud et dans l'Australie méridionale. Les feuilles fournissent une assez grande quantité d'une essence dont la densité varie entre 0,895, et 0,915, et dont le pouvoir rotatoire est d'environ — 7°. Elle contient du cinéol et du phellandrène en proportions variables.

Eucalyptus occidentalis Endl. (Mallet gum). — Rendement en essence 0.954 %. Couleur rouge à l'état brut; odeur de pinène et d'eucalyptol. Densité à 15° 0,9135 ; α_D + 9° ; indice de saponification 2,48. L'essence est soluble dans 1 volume d'alcool à 80°. Sa composition est semblable à celle d'*E. redunca*, sauf qu'elle contient un peu plus de sesquiterpènes et moins d'aromadendral.

Eucalyptus odorata. — Deux arbres sont désignés sous ce nom, le « white box » et le « peppermint » des colonies méridionales de l'Australie. Les feuilles du dernier donnent environ 1,5 % d'une essence dont la densité est comprise entre 0,900 et 0,925. Cette essence contient du cinéol, du phellandrène et de l'aldéhyde cuminique. On dit qu'elle est assez employée en Australie pour parfumer les savons. Le « white box » donne une très petite quantité d'une essence dont la densité est de 0,900 à 0,922 et qui contient beaucoup de cinéol.

Eucalyptus oleosa. — Cet arbre fait partie du groupe des eucalyptus nains constituant la brousse dans certaines parties de l'Australie, et qui sont tous assez riches en cinéol. Il est bien connu dans la province de Victoria ainsi que dans l'Australie méridionale et se trouve aussi dans les régions intérieures de l'Australie occidentale qui sont en dehors des tropiques. Les feuilles fournissent environ 1,3 % d'une essence dont la densité est comprise entre 0,905 et 0,930, et le pouvoir rotatoire, entre — 5° et + 5°. Cette essence est très riche en cinéol. D'après le baron Müller, c'est le meilleur dissolvant que l'on connaisse pour les résines fossiles, et elle est unique au point de vue de « beaucoup d'applications industrielles (1) ». En général, ce qui est désigné dans le commerce sous le nom d'essence d'*oleosa*, ne provient pas de l'Eucalyptus oleosa, mais de l'*Eucalyptus cneorifolia*.

Eucalyptus piperita. — C'est le « peppermint tree »

(1) Schimmel. *Bulletin*, avril 1905.

(arbre à menthe poivrée) de la Nouvelle Galles du Sud. Ses feuilles fournissent une grande quantité d'essence, mais cette essence est peu connue dans le commerce, bien qu'il y ait au moins un district de la Nouvelle-Galles du Sud qui la produise.

Eucalyptus polybractea. — Cette espèce croît en abondance en Australie. D'après Umney et Bennett, elle fournit une essence qui ne le cède en rien à celle d'*E. globulus*. L'échantillon examiné par ces auteurs avait les propriétés suivantes : densité à 15° 0,929 ; α_D + 0° ; eucalyptol environ 79 %. Contrairement à d'autres observations, l'essence ne contenait aucune substance aldéhydique dont l'odeur rappelât celle du cumin. Holmes [1], en se basant sur ces propriétés, estime que l'essence examinée par Umney et Bennett ne devait pas être un produit normal, mais bien une essence soigneusement rectifiée. D'ailleurs l'essence d'*Eucalyptus polybractea* ne contient d'après Baker que 57 % de cinéol et, de plus, des quantités appréciables d'une aldéhyde à odeur de cumin, à laquelle Baker a donné le nom d'aromandendral.

Cette essence a été également examinée par Schimmel et Cie qui l'avait reçue de Baker et Smith. Elle avait les propriétés suivantes : couleur jaune clair ; densité à 15°, 0,9193 ; α_D — 1°,3. Elle était soluble dans 1 volume et plus d'alcool à 80 %, la dilution la rendait opalescente ; elle était riche en cinéol et avait une odeur d'aldéhyde cuminique.

L'essence d'*E. polybractea* présente une si grande ressemblance avec celle d'*E. odorata* Behr qu'il est difficile de les distinguer l'une de l'autre.

Eucalyptus populifolia. — C'est le « bimbil box » de la Nouvelle-Galles du Sud, de la province de Queensland, et des territoires septentrionaux de l'Australie méridionale.

(1) *Pharmaceutical Journ.*, 1905, p. 211.

Son essence est rouge vif et contient du cinéol et de l'aldéhyde cuminique. Pour l'odeur, elle ressemble à l'essence de cajeput.

Eucalyptus punctata. — Baker et Smith l'ont signalé comme une variété de l'*Eucalyptus tereticornis*, connu dans la Nouvelle-Galles du Sud sous le nom de « grey gum » (eucalyptus gris). Ils en ont obtenu de 0,63 à 1,19 °/₀ d'une essence dont la densité était de 0,9122 à 0,9205. Sur neuf essences étudiées, deux étaient lévogyres, et leur pouvoir rotatoire allait de — 0°,55′ à — 2°,31′, sept étaient dextrogyres, et leur pouvoir rotatoire était compris entre + 0°,32′ et + 4°,26′. La proportion de cinéol variait entre 46,4 et 64,5 ; ces chimistss n'y ont pas découvert de phellandrène.

Eucalyptus planchoniana. — Cette espèce est peu répandue ; on la trouve seulement dans les parties septentrionales de la Nouvelle-Galles du Sud et dans la partie méridionale de la province de Queensland. Elle ne donne qu'une très faible proportion d'une essence dont la densité est de 0,915. On a proposé de s'en servir pour parfumer les savons ; son odeur ressemble un peu à celle de la citronnelle.

Eucalyptus resinifera. — Cet arbre est connu sous le nom de « swamp gum » (eucalyptus des marais). L'essence que fournissent ses feuilles est jaune vif, sa densité est d'environ 0,900 et son pouvoir rotatoire de — 15° à — 20°. Elle contient une assez grande quantité de cinéol.

Eucalyptus rostrata. — C'est un « red gum » (eucalyptus rouge) commun à toutes les colonies de l'Australie ; il est connu sous l'appellation de « the flooded gum of the interior » (l'eucalyptus submergé de l'intérieur). C'est un des eucalyptus les plus répandus en Australie, et son bois a fourni plus de matériaux pour les télégraphes, les chemins de fer, les ponts, etc. que peut-être aucun autre arbre d'Australie. C'est l'arbre que les premiers explorateurs de

l'Australie connaissaient le mieux ; les entailles qu'on trouve souvent dans son bois prouvent qu'ils s'en servaient comme de poteau indicateur. Il a été introduit en Cochinchine et en Algérie, il réussit bien dans ces deux pays. Son essence a une assez forte odeur d'aldéhyde valérique, corps qui fait partie de ses éléments ; elle renferme en outre une grande quantité de cinéol. Elle a une densité de 0,915 à 0,930 et un pouvoir rotatoire de — 2° à + 13°.

Eucalyptus rudis. — D'après Maiden, cet arbre est connu dans l'Australie occidentale sous le nom de « blue gum » (eucalyptus bleu). L'auteur a traversé toutes les régions où il croît, et a vu qu'il est généralement désigné sous l'appellation de « flooded gum » (eucalyptus submergé). L'*eucalyptus rostrata*, dont on vient de parler, est appelé « the flooded gum of the interior » (l'eucalyptus submergé de l'intérieur) ou, en général simplement « flooded gum » (eucalyptus submergé) et se rencontre sur le littoral au sud du Murchison et à partir de ce fleuve, tandis que l'*Eucalyptus rudis* (aussi bien que l'*Eucalyptus decipiens*), qui se trouve dans la partie sud-ouest de la colonie, peut être désigné par le nom de « the flooded gum of the southwest » (l'eucalyptus submergé du sud-ouest). Ses feuilles donnent une grande proportion d'essence, dont les propriétés n'ont pas été étudiées.

Eucalyptus Risdonia. — L'essence provenant des feuilles de cet arbre a une odeur agréable. Sa densité est de 0,910 à 0,925, et son pouvoir rotatoire est de — 2° à — 6°. On y a trouvé du phellandrène et du cinéol, le dernier de ces corps en assez forte proportion.

Eucalyptus redunca Schauer (White gum ou Wandoo de l'Australie occidentale). — Rendement en essence 1,205 °/₀. Celle-ci est rouge à l'état brut, presque incolore à l'état rectifié. Son odeur rappelle à la fois celle du pinène et de l'eucalyptol. Densité à 15° 0,9097 ; α_D + 13°,5 ; indice de saponification 2,4. L'essence est soluble dans 6 volumes

d'alcool à 70°, ce qui indique une forte teneur en pinène. Elle contient environ 40 % de sesquiterpènes.

Eucalyptus salmonophloia F. v. M. (Salmon bark gum). — Rendement en essence 1,44 %. L'essence brute est rougeâtre et sent à la fois le pinène et l'eucalyptol ; on y perçoit en même temps une faible odeur d'aromadendral. Densité à 15° 0,9076 (densité de l'essence rectifiée 0,9052 à 15°) α_D + 6°3 ; indice de saponification 4,97. L'essence est soluble dans 3,5 volumes d'alcool à 70°. Ses constituants principaux sont le pinène et l'eucalyptol (environ 50 %) ; on y trouve aussi de petites quantités d'aromadendral, mais pas de phellandrène.

Eucalyptus salubris. — Il fait partie des arbres de l'Australie occidentale dont on se sert pour la construction ; son bois est très employé dans les mines d'or, où il est désigné sous le nom de « gemlet gum ».

D'après Müller, ses feuilles donnent 4 % d'essence.

L'essence a une couleur qui varie de l'orange au brun rouge et dégage une forte odeur d'aromadendral. Densité à 15° 0,902 ; α_D — 5°8 ; indice de saponification 18,88. Elle est insoluble dans 10 volumes d'alcool à 80 %, riche en composants à point d'ébullition élevé, notamment en aromadendral. Elle contient, en outre, du pinène, du cymène, environ 10 % d'eucalyptol, et des éthers parmi lesquels l'acétate de géranyle domine probablement.

Aromadendral. — Baker et Smith [1] ont repris l'étude de cette aldéhyde, qui a pleinement confirmé les résultats antérieurement constatés par eux, à savoir qu'elle constitue bien une nouvelle aldéhyde, contrairement à l'opinion de Schimmel et Cie qui la croyaient identique avec l'aldéhyde cuminique. Il s'ensuit qu'il faut admettre l'existence, dans diverses essences d'eucalyptus, de deux aldéhydes différentes, mais d'odeur semblable, dont l'une serait l'aldéhyde cuminique et l'autre l'aromadendral.

(1) Schimmel, *Bulletin*, avril 1906.

L'aromadendral a été isolé des fractions de l'essence bouillant au-dessus de 190°. Il forme un liquide jaune clair, mobile, d'une odeur particulière et répond à la formule $C^9H^{12}O$.

Eucalyptus staigeriana. — C'est le « lemon-scented iron bark » bien connu de la province de Queensland. Quand on froisse ses feuilles, elles dégagent une forte odeur de verveine ; d'ailleurs l'essence d'*Eucalyptus staigeriana* ressemble beaucoup à l'essence de verveine par ses caractères généraux. L'odeur caractéristique de cette essence est due au citral, qui semble être son principal constituant.

Eucalyptus stuartiana. — Cet arbre, qui se trouve dans la province de Queensland, donne une essence jaune, ayant une forte odeur de cymène. Elle ne contient que très peu de cinéol, si même elle en contient.

Eucalyptus terticornis. — C'est un des « red gums » (eucalyptus rouges) de la province de Queensland. Il donne une essence ressemblant un peu à celle de zédoaire pour l'odeur, et contient peu ou pas de cinéol. Elle a peu de valeur.

Eucalyptus tesselaris. — Cet arbre donne une essence brun foncé, dont l'odeur rappelle celle de l'acide benzoïque. Elle ne contient pas de cinéol.

Eucalyptus uncinata. — Cet arbre se trouve dans l'Australie occidentale et méridionale et dans la province de Victoria. Il fait partie des eucalyptus nains qui forment la brousse dans plusieurs régions de l'Australie.

Le rendement en essence n'est pas très élevé, mais celle-ci contient une assez grande quantité de cinéol.

D'après les courtes remarques qui précèdent sur les essences d'eucalyptus les plus connues, on voit que, d'une façon générale, elles se divisent en trois groupes principaux. Les essences à odeur suave sont peu nombreuses ; les essences types de ce groupe sont celles qu'on extrait de l'*Eucalyptus maculata var. citriodora* et de l'*Eucalyptus Stai-*

geriana. Les essences médicinales — celles qui contiennent une grande proportion de cinéol (eucalyptol) — forment le groupe le plus important ; les conditions que leur impose la Pharmacopée anglaise de 1898 les réduisent à un nombre comparativement faible. L'essence type de cette classe — d'après l'opinion courante — est celle que donne l'*Eucalyptus globulus*, mais c'est une idée fausse que de penser qu'il n'y a pas d'autres essences dont la valeur soit tout aussi grande. En effet, c'est son étiquette qui a fait la réputation de l'essence dite d'*Eucalyptus globulus*, car la plupart probablement des premières essences d'eucalyptus importées étaient des mélanges ne contenant souvent pas trace d'essence d'*Eucalyptus globulus*, malgré leur étiquette. Il faut noter que non seulement il y a plusieurs autres essences qui répondent aux exigences de la Pharmacopée anglaise mais que de plus, bien d'autres essences qui ne rentrent pas absolument dans les limites qu'elle indique, sont bonnes et contiennent beaucoup de cinéol. La troisième classe comprend les essences qui renferment peu ou pas de cinéol, et qui ont très peu de valeur en comparaison des autres. Le type de ces essences est peut-être celle d'*Eucalyptus amygdalina*. Il y aurait avantage à recommander au lieu de l'essence d'eucalyptus, l'eucalyptol, dont les propriétés sont constantes ; ces propriétés sont les suivantes : il a une densité de 0,930, il est dépourvu de pouvoir rotatoire, se solidifie à basse température, entre en fusion à —1° et bout à 176°.

M. Cuthbert Hall (1) a publié un mémoire sur la valeur thérapeutique des essences d'eucalyptus, spécialement au point de vue de leurs propriétés antiseptiques. Les recherches ont porté non seulement sur les essences, mais encore et surtout sur leurs principes constitutifs les plus importants, dans le but de déterminer leur valeur respective.

(1) *On eucalyptus oils especially in relatione to their bactericida power Parramatta* N. S. W., 1904. — Schimmel. *Bulletin*, oct. 1904.

Les essais bactériologiques ont été pratiqués sur deux espèces microbiennes de résistance différente : le *Staphylococcus pyogenes aureus* plus résistant, et le *Bacillus coli communis*. De ses expériences, l'auteur tire les conclusions suivantes : l'eucalyptol comme tel est inférieur, au point de vue de ses propriétés antiseptiques, à tous les autres constituants de l'essence d'eucalyptus ; les principes actifs de ces essences sont surtout l'aromadendral, la pipéritone (1) et le phellandrène. Ainsi, par exemple, l'eucalyptol ne tue le *Bacillus coli communis* qu'au bout de 8 heures, tandis que l'aromadendral produit le même effet en 10 minutes, la pipéritone en 40 minutes et le phellandrène en 1 heure 1/2. Les pinènes dextrogyre et lévogyre et l'aromadendrène sont un peu moins énergiques que ces corps, mais ils sont plus actifs que l'eucalyptol. L'eudesmol se comporte également comme un puissant antiseptique, car il augmente le pouvoir bactéricide de l'eucalyptol et de la pipéritone qui lui servent de dissolvant.

L'eucalyptol agit plus énergiquement lorsqu'il contient de l'ozone, qui prend naissance par l'oxydation lente des terpènes et surtout du phellandrène et de l'aromadendrène (2). Dans ce cas, il détruit la vitalité du *Bacillus coli communis* après un contact de 15 minutes. Les essais sur le *Staphylococcus* ont fourni des résultats analogues.

M. Hall estime que la présence de l'ozone est d'une importance primordiale au point de vue du pouvoir antiseptique de ces essences, et qu'il y aurait lieu, pour les rendre plus actives, de les ozoniser par une exposition prolongée (pendant au moins deux mois) à l'air et à la lumière solaire,

(1) Sous le nom de *piperitone*, Baker et Smith désignent un principe à odeur de menthe qui se rencontre dans différentes essences d'eucalyptus.

(2) C'est un fait connu depuis longtemps que l'oxydation lente des terpènes produit, non de l'ozone, mais des peroxydes organiques et du peroxyde d'hydrogène. Si dans la suite nous continuons à parler d'eucalyptol ozonisé, c'est uniquement pour la facilité du langage.

Tableau des constituants des essences d'Eucalyptus indiquant l'origine botanique des essences, le rendement, etc.

Nom botanique	Nom indigène	Localités de provenance	Rendement moyen en essence 0/0	Principaux constituants
E. tessellaris	Moreton Bay Ash	Narrabri	0,151	Pinène, sesquiterpène.
E. trachyphloia	Bloodwood	Murrumbo	0,199	Pinène, sesquiterpène.
E. eximia	White blood wood	Springwood	0,462	Pinène.
E. botryoides	Bastard Mahogany	Milton	0,086	Pinène *d.*
E. robusta	Swamp Mahogany	La Pérouse	0,161	Pinène.
E. saligna	Blue Gum.	Gosford	0,241	Pinène.
E. nova anglica	Black Peppermint.	Walcha.	0,51	Terpènes.
E. umbra.	Stringy bark.	Lismore	0,1615	Pinène et éthers acétiques.
E. dextropinea	Stringy bark.	Barber's Creck	0,798	Pinène *d.*
E. Wilkinsoniana	Small Leaved stringy bark	Barber's Creck	1,01	Pinène *l.*
E. laevopinea	Silver Top stringy bark.	Rylstone	0,66	Pinène *l.*
E. Bauerleni	Brown Gum	Monga	0,328	
E. propinqua	Grey Gum.	Woodburn	0,235	Terpènes dominants, eucalyptol.
E. affinis.	Black Box	Grenfeldel.	0,259	
E. paludosa.	Swamp Gum	Barber's Creek	0,197	
E. lactea	Spotted Gum	Ilford	0,557	Terpènes.
E. intertexta	Gum Red Gum	Nyngan.	0,390	Pinène, eucalyptol.
E. maculata.	Spotted Gum	Currawang Creek	0,169	id.
E. quadrangulata	Grey Box	Milton	0·684	id.
E. conica.	Box	Parkes	0,587	id.
E. Bosistoana	Box	Barber's Creek	0,968	id.
E. Eugenioides.	White stringybark	Canterbury	0,742	Terpènes, eucalyptol.

E. resinifera	Mahogany	Gosford	0,302	
E. polyanthema	Red Box	Pambula	0,825	Pinène, eucalyptol.
E. Behriana	Mallee Gum	Wyalong	0,614	
E. Rossi	Brittle Gum	Bathurst	0,65	Pinène, eucalyptol et pipéritone.
E. pendula	Red Box	Nyngam	0,67	Pinène, eucalyptol.
E. dealbata	Cabbage ou Mountain Gum	Condobolin	0,856	Pinène, eucalyptol dominant.
E. rostrata var. borealis	River Red Gum	Nyngam	1,001	Pinène, eucalyptol.
E. maculosa	Spotted Gum	Bungendore	0,846	id.
E. camphora	Sallow	Delegate	0,836	Eucalyptol.
E. punctata	Grey Gum	Canterbury	0,781	Pinène, eucalyptol.
E. squamosa	Ironwood	National Park	0,643	
E. Bridgesiana	Apple ou Woolly butt	Ilford	0 619	Eucalyptol.
E. Goniocalyx	Mountain Gum	Monga	0,881	
E. bicolor	Bastard Box	Saint-Mary's	0,52	
E. viminalis	Bastard Box	Crookwell	0,701	Pinène, eucalyptol, aldéhyde benzoïque (?)
E. populifolia	Poplar Leaved Box	Nyngan	0,758	
E. longifolia	Woollybutt	Canterbury	0,535	
E. maideni	Blue Gum	Barber's Creek	1,304	Eucalyptol.
E. globulus	Blue Gum	Jenolan	0,745	
E. pulverulenta	Blue Gum	Bathurst	2,22	
E. cinerea	Argyle Apple	Barber's Creek	1,20	Eucalyptol et un peu d'éthers valérianiques.
E. cordata (1)		Tasmania	2,32	
E. Morrisii	Grey Mallee	Gerilambone	1,69	Eucalyptol.
E. Smithii	Gully Ash ou White Top	Monga	1,434	

(1) Toutes les localités indiquées dans cette liste à l'exception de celles marquées de ce signe, sont situées en Australie (Nouvelles Galles du Sud).

Tableau des constituants des essences d'Eucalyptus indiquant l'origine botanique des essences, le rendement, etc. (suite)

Nom botanique	Nom indigène	Localités de provenance	Rendement moyen en essence 0/0	Principaux constituants
E. sideroxylon	Red Flowering Ironbark	Liverpool	0,537	Pinène, eucalyptol.
E. cambugei	Bundi (Bastard Box)	Bathurst	0,735	Eucalyptol et un peu d'aromadendral.
E. polybractea	Blue Mallee	Wyalong	0,135	Eucalyptol et pinène.
E. dumosa	White Mallee	Coolabah	1,00	Terpènes, eucalyptol et aromadendral.
E. oleosa	Red or Water Mallee	Nyngam	0,97	Pinène, eucalyptol et aromadendral.
E. oneorifolia (1)		Kangaroo Island		Pinène, eucalyptol et aromadendral.
E. stricta	Mountain Mallee	Blue Mountains	0,494	Eucalyptol.
E. melliodora	Yellow Box	Rylstone	0,676	Pinène, eucalyptol, phellandrène.
E. ovalifolia var. lanceolata	Rex Box	Camboon	6,579	Pinène, eucalyptol, phellandrène.
E. Risdoni (1)	Risdon or Drooping Gum	Tasmania	1,348	Eucalyptol, phellandrène, piperitone.
E. punctata var. didyma		Barber's Creek	0,402	Pinène, eucalyptol, aromadendral.
E. gracilis	Mallee	Gunbar	0,901	Pinène, eucalyptol, aromadendral, terpènes dominants.

E. viridis	Green Mallee	Gerilambone	1,06	Terpène, aromadendral.
E. Woollsiana	Malle Box.	Gerilambone.	0,449	Aromadendral.
E. albens	Whyte Box	Rylstone	0,101	id.
E. hemiphloia	Box	Belmore	0,554	Pinène, eucalyptol, aromadendral.
E. viminalis	Manna Gum	Cadia	0,354	Phellandrène, eucalyptol.
E. rostrata	Murray Red Gum	Albury	0,299	Terpènes, eucalyptol, aromadendral, phellandrène.
E. ovalifolia		Rylstone	0,216	Pinène, eucalyptol, phellandrène.
E. Dawsoni	Slaty Gum	Bylong	0,172	Phellandrène, sesquiterpènes.
E. angophoroides	Apple Topped Box.	Towrang	0,185	Terpènes et phellandrène.
E. fastigata	Cut Tail	Monga	0,263	Pinène, phellandrène, eudesmol.
E. macrorhyncha	Red Stringy bark	Rylstone	0,272	Terpènes, eucalyptol, eudesmol.
E. capitellata	Brown Stringy bark	Canterbury	0,103	Terpènes, eucalyptol.
E. nigra	Black Stringy bark	Woodburn	0,0295	Phellandrène.
E. pilularis	Blackbutt.	Belmore	0,13	Terpènes et alcool inconnu.
E. aemenoides	White Mahogany	Lismore	0,358	Terpènes et phellandrène.
E. fraxinoides	White Ash	Monga	0,985	Terpènes et phellandrène.
E. Fletcheri	Lignum vitæ.	Thirlniere.	0,352	
E. microtheca	Coolybah (Tangoon)	Narrabri	0,150	
E. haemastoma	Scribbly Gum	Barber's Creek	0,241	Phellandrène, sesquiterpène.

(1) Toutes les localités indiquées dans cette liste à l'exception de celles marquées de ce signe, sont situées en Australie (Nouvelles Galles du Sud).

Tableau des constituants des essences d'Eucalyptus indiquant l'origine botanique des essences, le rendement, etc. (fin)

Nom botanique	Nom indigène	Localités de provenance	Rendement moyen en essence $^0/_0$	Principaux constituants
E. crebra	Narrow Leaved Ironbark	Rylstone	0,159	Pinène, phellandrène, eucalyptol.
E. piperita	The Sydney Peppermint	Gosford	0,627	Pinène, phellandrène, eucalyptol, eudesmol, pipéritone.
E. amygdalina	Messmate	Moos Vale	3,893	Phellandrène, eucalyptol, pipéritone.
E. vitrea	White Top Messmate	Crookwell	1,48	Phellandrène, eucalyptol.
E. Luehmanniana		National Park	0,289	Phellandrène.
E. coriacea	Cabbage Gum	Ilford	0,452	Phellandrène, pipéritone.
E. Sieberiana	Mountain Cesb	Barber's Creek	0,421	Phellandrène, pipéritone.
E. oreades	id.	Lawson	1,16	Phellandrène, pipéritone.
E. dives	Broad Leaved Peppermint	Fagans Creek	2,233	Phellandrène, pipéritone.
E. radiata	White Top Peppermint	Monga	1,641	Phellandrène, pipéritone.
E. delegatensis	White Ash, Silver Top	Delegate Mountain	1,76	Phellandrène, pipéritone.
E. obliqua	Stringy bark	Monga	0,677	Phellandrène, aromadendral.
E. stellulata	Lead Gum	Rylstone	0,293	Phellandrène.
E. macarthuri	Paddy River Box	Wingello	0,112	Acétate de geranyle.
E. virgata	id.	Springwood	0,283	Eudesmol.
E. patentinervis	Mahogany	Belmore	0,254	Terpènes, citral et un alcool encore inconnu.
E. apiculata		Berrima	0,296	Terpènes, pipéritone.
E. citriodora	Citron Scented gum	Sydney	0,546	Citronellal.

notamment en logeant ces produits dans des récipients fermés seulement par un tampon d'ouate et en les agitant souvent.

Les principales applications de l'essence d'eucalyptus, d'après les médecins australiens et anglais, sont :

En *inhalations* contre la diphthérie, la scarlatine, la coqueluche, le catarrhe bronchique, la pneumonie, l'influenza.

En *frictions* contre le rhumatisme.

En *injections sous-cutanées*, contre la septicémie, l'érysipèle, etc.

En *potions*, contre la bronchite, la phtisie, la scarlatine. L'essence est peu active contre la malaria que combat, au contraire, efficacement l'infusion des feuilles (*E. globulus*). La même infusion rend de bons services dans le traitement du diabète.

L'eucalyptol n'est pas toxique ; les doses journalières de 10 grammes ont pu être supportées pendant longtemps sans troubles notables.

ESSENCE DE BACKHAUSIA CITRIODORA

Le *Backhausia citriodora* végète en abondance sur la côte du Queensland, entre Brisbane et Gympie, mais jusqu'à présent on ne l'a guère utilisé pour la fabrication de l'huile essentielle contenue dans ses feuilles, dont le rendement atteint jusqu'à 4 %. L'essence possède une odeur agréable de citron et de mélisse ; sa densité varie de 0,890 à 0,902. Son principal élément est le citral.

Un échantillon de cette essence, envoyé à l'Imp. Inst. [1] de Londres, consistait en un liquide jaune verdâtre, légèrement trouble par suite de la présence d'un peu d'eau. Celle-ci se sépara facilement au repos et l'essence devint claire et lim-

(1) *Bullet. of Imp. Inst.*, 1905, p. 11. — *Mercure scient.* 1905, p. 165.

pide ; elle possédait une forte odeur de citral. Elle est miscible en toutes proportions avec l'alcool à 80 °/₀, et complètement soluble dans 2,25 volumes d'alcool à 70 °/₀. En distillant 100 centimètres cubes de cette essence on a obtenu :

Portion passant à 212-219°. . .	10 cm³ (dont 1 cm³ d'eau)
Portion passant à 219-226°. . .	70 »
Portion passant à 226-231°. . .	10 »

Ces deux dernières portions consistent surtout en citral, qui bout entre 224-228°.

Perte et résidu	10 cm³.

Les constantes physiques de l'huile sont les suivantes :

Densité à 21°.	0,8903
Indice de réfraction à 22° . . .	1,9440
Pouvoir rotatoire (l = 100 mm.).	nul.

On dosa le citral par le procédé au bisulfite, et on en trouva 93,5 °/₀. Ces résultats montrent que l'essence de *Backhousia citriodora* est la source la plus riche connue du citral.

Les résultats analytiques que nous venons de donner concordent entièrement avec ceux fournis par un échantillon de la même essence examinée par Schimmel et Cie en 1888 [1] : celle-ci avait une densité de 0,960 et se composait principalement de citral. La concordance des deux résultats à 17 ans de distance semble indiquer que la richesse de cette huile en citral est une de ses caractéristiques.

ESSENCE DE CAJEPUT

Cette essence provient de la distillation des feuilles de plusieurs espèces de *Melaleuca*, arbustes de la famille des *Myrtacées* qui croissent dans l'Archipel indien, la péninsule malaise et d'autres régions. La plus grande partie de

(1) Schimmel, *Bulletin*, avril 1888, p. 20.

l'essence du commerce est fournie par le *Melaleuca minor* ou par le *Melaleuca leucadendron*. Les essences de ces deux arbres peuvent à peine être distinguées l'une de l'autre. La Pharmacopée anglaise recommande l'essence de Melaleuca leucadendron (*Melaleuca cajeputi*). Une grande partie de l'essence de cajeput produite est distillée dans les îles de Buru et de Banda, d'où elle est transportée à Macassar et dans le voisinage pour être expédiée de là en Europe. La plus grande partie de cette essence est exportée en bouteilles à vin ; cependant on a parfois recours à des barils pour diminuer le fret. Cette essence a une odeur camphrée très marquée, due en grande partie à la présence d'une grande proportion de cinéol. Elle est ordinairement verte, ce qui provient généralement de son contact avec le cuivre, mais on peut l'obtenir incolore en lui faisant subir une seconde distillation. Sa densité varie entre 0,920 et 0,930 ; l'édition actuelle de la Pharmacopée anglaise indique 0,922 à 0,930. Cette essence est presque inactive, son pouvoir rotatoire étant généralement compris entre 0° et — 2°. L'essence normale contient jusqu'à 65 °/₀ de cinéol. Outre ce corps, auquel cette essence doit sa valeur, on y a trouvé du terpinéol et de l'acétate de terpinyle et, d'après Voiry (*Journ. Pharm. Chim.*, 1888, p. 149), des aldéhydes butyrique, valérique et benzoïque et probablement du pinène gauche. La faible densité de la plupart des essences du commerce tient à ce qu'elles sont falsifiées avec de l'essence de térébenthine ou qu'on leur aura enlevé une partie de leur cinéol. L'adultérant le plus employé de l'essence de cajeput est l'essence d'*eucalyptus* (*var. amygdalina*) qui s'en rapproche par sa teneur en cinéol. L'addition d'essences d'eucalyptus exemptes de phellandrène est impossible à constater chimiquement, mais on peut la reconnaître à l'odeur. Le pétrole sert aussi d'adultérant ; on emploie souvent la chlorophylle comme colorant artificiel (1) pour donner à l'essence falsifiée la couleur verte

(1) SCHIMMEL, *Bullet.*, avril 1904.

propre à l'essence de cajeput naturelle. Cette essence n'est guère employée pour l'usage interne, mais seulement pour l'usage externe, comme stimulant et comme antispasmodique. Les essences d'eucalyptus qui renferment beaucoup de cinéol peuvent très bien la remplacer. On trouve dans l'essence de cajeput pure au moins 55 °/₀ de cinéol, en le dosant au moyen du procédé à l'acide phosphorique.

L'essence du *Melaleuca viridifolia*, plante qui croît en abondance dans la Nouvelle-Calédonie, a été étudiée par Bertrand. Les feuilles fraîches donnent environ 2,5 °/₀ d'une essence jaune pâle, connue généralement sous le nom d'*essence de Niaouli*, et dont l'odeur ressemble à celle du cajeput. L'échantillon étudié (*Comptes-Rendus*, CXVI, p. 107) avait une densité de 0,922 et un pouvoir rotatoire de + 0°,42'. Cette essence renferme des traces d'aldéhydes valérique et benzoïque ; elle se compose principalement de cinéol et d'un terpène qui est probablement du pinène. Il s'y trouve aussi un peu de terpinéol, et peut-être des traces de limonène. Maiden a décrit un certain nombre d'espèces originaires d'Australie. Les propriétés physiques des essences qu'on en tire sont les suivantes :

	Densité	Point d'ébullition	Pouvoir rotatoire
Melaleuca decussata.	0,938	183°-209°	»
Melaleuca ericifolia.	0,899-0,902	149°-184°	+ 26°
Melaleuca linarifolia	0,903	175°-187°	+ 11°
Melaleuca Wilsonii	0,925	»	»
Melaleuca uncinata	0,925	175°-180°	+ 1°,40'
Melaleuca leucadendron, var. lancifolia	0,955		— 3°,38'
Melaleuca acuminata	0,892		— 15°,20'

Schimmel et Cie ont étudié un échantillon d'essence distillée des feuilles de *Melaleuca linariifolia* Sm. Ce pro-

duit, incolore, a une odeur aromatique *sui generis* ; sa densité est de 0,9109 à 15° et son pouvoir rotatoire de + 3°. Elle est soluble dans 1,5 volumes et plus d'alcool à 80 % : L'addition de plus de 3 volumes d'alcool produit de l'opalescence.

Cette essence renferme une importante proportion de cinéol ; en outre, on en a retiré, au moyen du bisulfite, une aldéhyde qui est probablement identique avec le citronnellal.

ESSENCE DE MYRTHE

Cette essence s'obtient par la distillation des feuilles du *Myrtus communis,* plante qui est probablement originaire du sud de l'Europe, ou qui y a peut-être été apportée de l'Asie occidentale. Dès 1867, Gladstone a étudié cette essence, mais les résultats qu'il a obtenus n'ont guère de valeur aujourd'hui. Sa densité varie entre 0,895 et 0,915 ; elle s'élève parfois à 0,920. Son pouvoir rotatoire est de + 10° à + 25°. Jahns a montré qu'elle contient du pinène, du cinéol et un camphre de la formule $C^{10}H^{16}O$. Il s'y trouve probablement aussi du dipentène. La fraction de cette essence qui bout entre 160° et 170° a été mise dans le commerce sous le nom de « myrtol ». Cette fraction n'est pas un composé bien défini, et elle n'a probablement guère de valeur.

H. v. Soden et Fr. Elze [1] ont trouvé dans les fractions supérieures de l'essence de myrte un nouvel alcool de la formule $C^{10}H^{18}O$ qu'ils ont appelé myrténol. Celui-ci se rencontre dans l'essence principalement comme acétate ; il a été obtenu par saponification de la fraction des éthers au moyen de la potasse alcoolique. Il a été possible de séparer le myrténol des autres alcools, par exemple du géraniol, en

(1) *Chemiker Zeitung*, 1905, p. 1031.

le transformant en éther phtalique acide, fondant à 116°. On obtient le nouvel alcool à partir de l'éther, sous forme d'une huile épaisse, incolore, ayant l'odeur du myrte.

L'essence de myrte s'emploie quelquefois en médecine, mais le cinéol la remplacerait probablement avec avantage.

L'essence de feuilles de cheken est le produit de la distillation des feuilles du *Myrtus cheken*, plante originaire du Chili. Le rendement est d'environ 1 %; l'essence est d'un vert jaune pâle; elle ressemble beaucoup à l'essence de myrte ordinaire. D'après Weiss, sa densité est d'environ 0,880, et son pouvoir rotatoire d'à peu près + 20°; elle se compose de pinène (75 %), de cinéol (15 %) et d'autres substances dont on n'a pas étudié la nature.

Famille des Rosacées

ESSENCE DE ROSES

L'essence de roses est extraite des fleurs de certaines variétés de roses par distillation avec de l'eau. La variété la plus importante paraît être la *Rosa centifolia* originaire de l'Orient d'où elle s'est répandue dans plusieurs pays, et a donné naissance à un grand nombre de sous-variétés importantes au point de vue de l'extraction des essences. De ce nombre sont : *Rosa moschata*, *R. damascena*, *R. sempervirens*, *R. provincialis*. La rose de Damas, *Rosa damascena*, adoptée pour la production du parfum en Bulgarie, est une variété particulière due à une longue culture.

L'essence de roses est contenue dans les pétales de la fleur. Les points importants à observer pour cette distillation sont les suivants : les roses doivent être cueillies avant le lever du soleil, avant leur complet épanouissement ; elles ne doivent pas être pressées ni écrasées, on ne pourrait par conséquent les transporter au loin sans préjudice pour le rendement en essence ; enfin, elles doivent être mises en œuvre aussi vite que possible après la cueillette.

L'industrie de l'essence de roses semble avoir pris naissance en Orient. *La Perse* produisait de l'eau de rose à une date reculée, et la ville de Nisebin, au nord-ouest de Mosoul, était renommée pour cette fabrication au XIVe siècle. Shiraz au XVIIe siècle préparait à la fois de l'eau de rose et de l'essence et exportait ces produits dans les régions de la Perse et de l'Inde. Le commerce perso-indien en matière d'essence de roses avait encore une importance considérable jusque vers la fin du XVIIIe siècle ; aujourd'hui il a presque disparu, mais les expéditions d'eau de rose font encore bonne figure.

L'Inde elle-même a un territoire considérable consacré aux rosiers ; à citer Ghazipour sur le Gange, dans le Lahore, à Amritzour et dans d'autres parties du Bengale.

L'espèce de rose qu'on y cultive est la *rosa damascena*, d'après Brandis. On y fabrique à la fois de l'eau de rose et de l'essence. On distille les fleurs avec le double de leur poids d'eau dans des alambics en terre cuite ; l'eau de rose ainsi obtenue est recueillie dans des vases peu profonds. On la recouvre de mousseline pour la préserver de la poussière et des insectes, et on l'expose à la fraicheur de la nuit. Le lendemain matin on recueille la couche d'essence formée à la surface du liquide ; on renouvelle la même opération l'espace de plusieurs nuits jusqu'à écrémage complet. Le rendement en essence varie (1) ; 20.000 roses rendent 196 gr. d'essence. La couleur de celle-ci varie du vert à l'ambre brillant ou au rougeâtre. L'essence est soigneusement recueillie en flacons qu'on scelle ensuite hermétiquement avec de la cire et qu'on expose à la chaleur du soleil pendant plusieurs jours. L'eau de rose, une fois mise en flacons, est également exposée au soleil pendant 2-4 semaines.

Essence de rose de Bulgarie (2). — De la Perse, l'industrie de l'essence de roses se serait répandue en Arabie et chez les

(1) Cf. Ch. G. Warnford Lock, *Monit. Scient.*, 1881.
(2) Cf. *Apotheker Zeitung*, 1890.

Berbères ; c'est ainsi que Tunis, où l'on ne fabrique plus guère que de l'essence de géranium, possédait autrefois de nombreuses fabriques d'essence de rose. La tradition bulgare attribue à un Turc de Tunis, l'introduction en Bulgarie des variétés de roses propres à l'extraction de l'essence, en même temps que l'art d'extraire cette dernière. Cette manière de voir ne manque pas d'une certaine vraisemblance, car la rose cultivée en Bulgarie l'a été autrefois en Tunisie.

La culture des roses resta longtemps confinée à Kasanlik, et ce n'est que depuis une cinquantaine d'années qu'elle s'est répandue dans la vallée de Tundja pour s'étendre de là sur les bords du Shrama et dans la vallée que parcourt le Maritza. Elle occupe également certaines parties du versant méridional des Balkans, mais les roses de cette région fournissent une essence de qualité moins bonne, par suite des conditions climatériques et géologiques, et de la sécheresse qui désole la région vers l'époque de la récolte des fleurs. Kasanlik et ses environs sont, au contraire, bien arrosés et drainés, et de nombreux puits fournissent aux cultivateurs une eau abondante en toute saison.

Les deux points extrêmes de la culture des roses sont Kopriochitz à l'Ouest et Tvarditza à l'Est, ces deux localités étant distantes l'une de l'autre de 180 kilomètres. Toute cette contrée a une altitude de 400 mètres au-dessus du niveau de la mer. La température varie entre 20° et 40° C ; elle se rapproche en moyenne de celle du sud de la France, mais elle est inférieure à celle de Nice et de Grasse, où se fait également la culture des rosiers ; elle est sujette à des variations subites et considérables.

Le sol est sablonneux jusqu'à une grande profondeur, et par suite très perméable ; la proximité des montagnes détermine des pluies fréquentes, une température uniforme pendant les chaleurs de l'été, et forme un abri contre les vents du Nord. Ces avantages sont précieux ; ils se trouvent réunis au Sud des Balkans. Les déboires qu'on a eus dans

les essais de culture faits dans d'autres districts font encore ressortir davantage l'importance de toutes ces conditions ; c'est ainsi que des Turcs venus de Bulgarie après son évacuation ont essayé en vain d'introduire à Brousse, en Turquie d'Asie, la culture et l'industrie des roses dont ils avaient appris tous les secrets.

A Kasanlik on cultive deux variétés de roses, l'une blanche, l'autre rose, qui dérivent vraisemblablement de *Rosa alba* et de *Rosa damascena*. Cette dernière est, en réalité, seule employée pour l'extraction de l'essence, la première donnant un rendement beaucoup plus faible en essence, qui renferme beaucoup de stéaroptène. C'est pourquoi on mélange souvent les roses blanches avec les rouges pour la distillation, afin d'obtenir une essence de qualité telle qu'on puisse impunément y ajouter de l'essence de géranium. La rose blanche est fréquemment plantée en bordure des champs, afin de n'exposer aux déprédations des passants que des roses de moindre valeur et préserver les rouges qui sont riches en essence.

La Rosa damascena forme un buisson haut de 3 à 4 pieds, parfois même de 6 pieds, à nombreux rameaux touffus, qui fleurit en mai et souvent une seconde fois en novembre, quoique cette seconde floraison soit sans importance pour le commerce. Les rameaux sont forts et armés d'épines. Les fleurs ont 5 centimètres de diamètre au moment de leur plein épanouissement; elles sont en cymes bi ou triflores ; on compte en moyenne sept fleurs par branche. La rosa alba forme des arbustes plus grands, mais moins touffus, armés de fortes épines recourbées. Les fleurs sont au nombre de 5-7 sur des rameaux à deux branches ; elles sont petites, d'un blanc pur et fortement veinées.

Les cultures de roses forment de grandes haies parallèles, distantes d'environ 2 mètres. Les plantations se font en octobre-novembre. On procède de la manière suivante : Dans des tranchées de 40 centimètres de profondeur sur 40 centimètres de largeur, on couche des tiges entières de

rosiers, avec leurs feuilles, au nombre de 4 ou 5 l'une à côté de l'autre, et ainsi de suite. On comble partiellement les fossés en recouvrant les tiges et tassant légèrement ; pardessus on met une couche de fumier et, s'il y a lieu, on arrose. A l'apparition des jeunes pousses, en avril, on donne un binage et on détruit les mauvaises herbes. Au deuxième printemps, le rosier atteint environ 60 centimètres de hauteur et porte quelques fleurs, qui couvrent généralement les frais de la plantation. La floraison est abondante dès la troisième année, elle atteint son maximum à la cinquième ; elle prospère ainsi pendant vingt ans. si on a soin de tailler le rosier tous les ans. L'arrosage fréquent, la destruction des mauvaises herbes et les façons culturales fréquentes sont des conditions indispensables pour la culture du rosier.

La récolte des roses se fait du 15 mai au 15 juin ; dans les années chaudes, elle dure moins longtemps, toutes les roses fleurissent alors dans l'espace de quinze jours. On préfère évidemment que la floraison dure tout un mois, car on peut alors distiller dans la journée même les fleurs cueillies le matin, ce qui est indispensable pour la bonne qualité de l'essence. La cueillette se fait à la main ; les roses entières, c'est-à-dire avec leur calice, sont mises en sacs d'une contenance de 20-30 kilogrammes et transportées ainsi à la distillerie. Un hectare fournit en moyenne 3 000 kilogrammes de roses, et comme 1 000 roses pèsent généralement 1 kilogramme, le rendement d'un hectare s'élève à 3 millions de roses fournissant au maximum 1 kilogramme d'essence.

La distillation s'opère dans des conditions d'une extrême simplicité. Voici la description qu'en donne le Dr Blondel dans un excellent travail publié récemment sur ce sujet (1) :

« Dans les villes, les alambics sont abrités sous des hangars fixes ; dans les campagnes, les paysans les installent

(1) *Les produits odorants des rosiers*, O. Doin, Paris, 1889.

sous un abri provisoire construit avec des poutres et recouvert de chaume.

« L'appareil distillatoire en lui-même est peu compliqué et a été déjà décrit par Baur et par Kanitz. Il se compose, comme l'indique la figure 44, d'un fourneau de pierre, dans lequel on pousse simplement de longues branches d'arbre allumées par un bout, et d'un alambic de cuivre d'une contenance de 110 litres, formé de trois pièces : le récipient, le chapiteau et le tube de réfrigération.

« Le récipient a la forme d'un tronc de cône brusque-

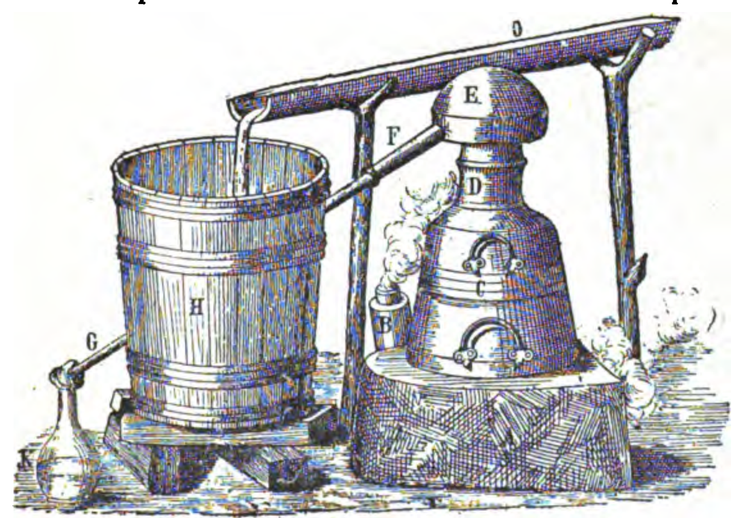


Fig. 44. — Alambic bulgare.

ment rétréci dans le haut en un col assez étroit (hauteur 1 m. 10, largeur au milieu 0 m. 80, diamètre du col 0 m. 25) ; quatre anses, placées sur les côtés, permettent de le soulever facilement pour le retirer du fourneau ou l'y replacer.

« Le chapiteau, haut de 0 m. 30, a la forme d'un champignon : il s'ajuste sur le col du récipient par la portion cylindrique qui forme sa base : il se termine en avant par un tube incliné à 45° vers le sol, qui le relie au tube réfrigérant.

« Ce tube, qui joue le rôle du serpentin des alambics ordinaires, est entièrement rectiligne, long de 0 m. 25 et épais comme le pouce. Il traverse obliquement une cuve de hêtre ou de chêne, posée sur des madriers et remplie d'eau, pour aboutir au bas de la paroi de cette cuve, juste au-dessus des flacons collecteurs.

« L'eau est amenée dans la cuve par une rigole qui passe au-dessus d'elle ; dans les installations importantes, une rigole commune dessert toutes les cuves, au-dessus desquelles elle laisse tomber, par un simple trou que l'on peut fermer au moyen d'un foret, un mince filet d'eau. Un tube vertical, planté dans le fond de la cuve et s'élevant jusqu'auprès de son bord, permet à l'eau chaude surnageante de s'écouler au dehors.

« L'opération est conduite de la façon suivante : On met dans le récipient 75 litres d'eau et 10 kilogrammes de fleurs, que l'on introduit au moyen d'une sorte d'entonnoir en osier, telles qu'elles ont été cueillies, c'est-à-dire avec leurs parties vertes. On ajuste les diverses pièces de l'appareil, et on lute les joints avec des chiffons enduits de terre glaise. On chauffe assez vivement dès le début, pour laisser ensuite tomber le feu, que l'on éteint tout à fait en retirant les pièces de bois poussées dans le fourneau, dès que l'on a recueilli la contenance de deux flacons d'eau de roses (les flacons sont de 5 litres). On modère le feu au cours de l'opération, lorsqu'on voit sortir de la fumée du tube du réfrigérant, indice d'une condensation incomplète.

« L'alambic est alors démonté. Son contenu est filtré sur des paniers d'osier : les pétales, devenus blancs et inodores, sont jetés aux bestiaux ; l'eau est conservée pour servir séance tenante à une nouvelle distillation, ce qui permet d'économiser le combustible.

« Les deux flacons d'eau de roses représentent la totalité de ce qu'on peut retirer des 10 kilogrammes de fleurs employées. Quelques industriels poussent l'opération jusqu'à

ce qu'ils aient obtenu trois flacons, soit 15 litres. L'essence n'est pas de meilleure qualité, mais renferme alors plus de stéaroptène, ce qui permettra de la frauder plus aisément.

« Cette eau de roses est distillée une seconde fois : on remet dans l'alambic 40 litres d'eau de roses et l'on ne recueille comme produit qu'un seul flacon de 5 litres ; l'eau restée dans l'appareil sert encore à distiller d'autres fleurs.

« L'eau de la seconde distillation, d'abord trouble et blanchâtre, comme une véritable émulsion, s'éclaircit peu à peu dès qu'elle se refroidit : l'essence vient alors surnager dans la région du col du vase, en formant à la surface de l'eau une couche huileuse et jaunâtre de quelques millimètres d'épaisseur seulement. On l'enlève au moyen d'une sorte d'entonnoir d'étain, long de 2 centimètres, figurant un cône à sommet renversé et percé d'un orifice capillaire. » On la met en flacons dont la contenance varie de 400 grammes à 1 000 grammes. Le rendement en essence est d'environ 1 kilogramme par 3 000 kilogrammes de fleurs (récolte d'un hectare). L'eau de roses restant finalement comme résidu est extrêmement odorante ; elle est très appréciée sur place où on l'emploie pour les usages domestiques et médicaux.

La quantité et la qualité de l'essence dépendent aussi, suivant Warnford, de la nature de l'eau employée pour la distillation. Vient-on à employer une mauvaise eau de source, l'essence contient beaucoup de stéaroptène, offre moins de transparence et donne moins de parfum.

L'Algérie et la Tunisie entrent pour une faible part dans l'industrie de l'essence de roses. Et pourtant nos deux colonies africaines se prêteraient à merveille à la culture des roses, ainsi que l'avait déjà fait remarquer Millon dès 1856. Les roses odorantes cultivées par les Maures, dit Millon, sont représentés par trois variétés, toutes trois légèrement musquées. Ils désignent sous le nom de Nissri musqué,

une rose simple et blanche dont les jets vigoureux forment des massifs énormes ; cette rose a été détruite presque partout par les Espagnols et par les Français qui l'ont confondue avec une rose sauvage et grimpante qu'on trouve sur la plupart des haies de jardin et qui n'est susceptible d'aucun emploi. La nessri double a eu le même sort que la nessri simple, et on ne la trouve plus que dans les jardins possédés par les Maures ; elle est également blanche et sa corolle d'une double rangée de pétales ; son odeur, moins musquée que celle de la nessri simple, est délicieuse. C'est une fleur que les indigènes estiment autant que le jasmin.

Ces deux variétés de roses fournissent un parfum particulier très suave, très fin, identique à l'arome de la fleur et qui n'a pas de similaire ; il ne manquerait pas d'être recherché.

La troisième rose rappelle notre rose à cent feuilles, les indigènes la nomment rose musquée, et plus rarement rose de Tunis. Elle n'est pas riche en pétales ; elle en a de trois à quatre rangs, du rose le plus pur. Comme elle ne se reproduit pas avec autant de facilité, elle devient chaque jour plus rare. Cependant, par la vivacité de son coloris, par son élégance et surtout par la perfection du parfum qu'elle répand, elle mérite bien la place que les Maures lui assignent dans la hiérarchie des fleurs. Elle cède aussi son parfum à l'éther ; mais comme elle n'est pas très productive, il faudrait consacrer de grandes surfaces à sa culture pour en récolter une quantité notable. Quelques essais d'horticulture plus variés que ceux des Maures ont montré tout le parti qu'on pourrait tirer en Algérie de la production des roses [1].

Malheureusement, il faut compter avec le vent du désert qui, dans certaines années, vient ravager toute floraison

[1] MILLON, *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 1856.

sur son passage, et c'est peut-être là l'explication de l'indolence apparente des colons algériens.

A Tunis on fait de l'eau de rose et un peu d'essence de rose d'une grande suavité avec les roses cent feuiles, *rosa centifolia ;* 20 livres de fleurs rendent à peu près 1 gr. 7718 d'essence.

En Egypte, on a fabriqué de l'essence de rose et du vinaigre-rose à Médin-el-Fayoum, au sud-ouest du Caire ; cette industrie y est aujourd'hui complètement abandonnée (Dr Blondel).

Essences de roses française. — L'essence de roses fabriquée dans le midi de la France est de qualité supérieure à celle de Bulgarie ; mais la production en est tellement faible qu'elle ne couvre pas les besoins de la parfumerie française. A Grasse et à Nice, on cultive principalement la rose de Provence. L'essence obtenue par la distillation a un bouquet caractéristique qui serait dû à l'habitude des abeilles qui transportent dans les boutons de roses le pollen des fleurs d'oranger.

L'espèce de rose cultivée en Provence est la *Rosa centifolia ;* on suit la même méthode de culture qu'en Bulgarie, c'est-à-dire qu'on laisse venir les rosiers en haies de 0m.75 de haut et distantes de 1 m. 25. La récolte commence fin avril. Le prix de 1 kilogramme de roses varie entre 0 fr. 45 et 1 fr. 25 suivant les années.

A Cannes et à Grasse, l'essence de roses n'est préparée qu'en petites quantités ; on s'attache surtout à la production d'eau de roses et de pommade à la rose. Les meilleures préparations, comme parfum, se font par le procédé de la macération dans la graisse ou dans l'huile, tel que nous l'avons décrit dans la première partie de ce volume. Il faut 10 kilogrammes de roses en fleurs pour 1 kilogramme de graisse. Lorsque la macération a été pratiquée pendant quelques jours, la pommade est soumise à l'enfleurage. De la pommade ainsi faite on extrait le parfum par l'alcool.

Les alambics employés sont ceux que nous avons décrits dans la première partie de ce travail. On met généralement dans la cucurbite 50 kilogrammes de fleurs par 300 litres d'eau de roses, celle-ci est de qualité variable, suivant les périodes de l'opération ; les premiers litres constituent l'eau double, les 50 autres forment la qualité moyenne et les 25 derniers la qualité inférieure. L'essence est ici presque un déchet de fabrication. Il faut environ 100 000 kilogrammes de fleurs pour donner 1 kilogramme d'essence : le prix en est de 1 800 fr. le litre, ou plutôt elle n'a pas de prix arrêté. Le prix moyen de l'eau de roses est de 0 fr. 60 le litre.

« On trouve dans l'usine de M. Roure, dit Flückiger dans sa relation d'excursion, des estagnons et des citernes cimentées remplies d'eau de roses ; les provisions sont considérables à la fin de la saison dont le moment culminant est le mois de mai : des millliers et des milliers de roses entrent dans les cucurbites et sont soumises à la distillation. La petite quantité d'essence recueillie pendant la distillation des roses ne le cède en rien quant au parfum à l'essence de roses des Balkans ou de l'Inde ; toutefois, et bien que la latitude soit à peu près la même, la rose de Provence donne bien plus de stéaroptène, dissous dans la partie liquide qui est seule odorante. Il est à présumer que les soins particuliers apportés à la culture des roses, si intense à Grasse, pourraient, peut-être sans difficultés, apporter une modification dans la proportion relative des deux principes de l'huile. Cependant la consommation de l'eau de roses est immense, si bien que Grasse n'a guère besoin de songer à transformer son système de production. Pour satisfaire aux besoins de leur clientèle, les distillateurs font venir de l'essence des Balkans.

Essence de rose allemande. — Dans ces dernières années, la maison Schimmel et Cie, de Leipzig, s'est mise à cultiver des roses sur une assez grande étendue. Quoique le climat des environs de Leipzig soit beaucoup moins favorable à la

culture des roses que celui de Bulgarie, les fleurs récoltées possèdent un parfum tout aussi suave que dans ce dernier pays. Schimmel et C[ie] cultivent la variété *Rosa centifolia major* qui réussit fort bien, mais se multiplie difficilement ; c'est pourquoi on fait également des plantations de la rose bulgare dont on attend de bons résultats. Les fleurs ont été payées à Leipzig 0 fr. 625 le kilogramme.

La rose bulgare, très résistante et d'une croissance très rapide, exige une terre légère, riche en chaux et en potasse, peu riche en phosphate et en azote. Pour la plantation on compte 20.000 plants à l'hectare. La rose bulgare rapporte à partir de la troisième année, la centifolia à partir de la cinquième seulement ; si on a soin de couper ses tiges au ras du sol tous les dix ans, la bulgare peut durer 50 ans (*Chem. Ztg.*, 1884).

L'essence de rose allemande se vend à un prix double de celle de Turquie, car elle est payée sur la base de son point de solidification qui est bien plus élevé pour l'essence allemande (+ 32° C) que pour l'essence turque (+ 20° C).

Dans ces derniers temps, on a fait aux environs de Leipzig de nouvelles plantations de rosiers sur une surface de 500.000 mètres carrés qui comprend 250.000 plants.

Falsifications. — L'essence de roses du commerce est souvent falsifiée. L'adultérant le plus employé est l'essence de géranium de Turquie, importée frauduleusement en Bulgarie en dépit d'une réglementation très sévère, tout au moins en principe. Autrefois c'étaient les commerçants et les intermédiaires qui se livraient surtout à la falsification de l'essence de roses ; mais, maintenant, les petits distillateurs eux-mêmes prennent une large part aux gains illicites qu'elle procure ; ils ne se contentent plus d'ajouter de l'essence de géranium au produit distillé, ils en arrosent les fleurs avant de les soumettre à la distillation dans le but d'obtenir ainsi plus de fondu dans les parfums.

La valeur de l'essence de rose dans les régions où on la

distille est estimée presque exclusivement d'après son point de fusion. Comme l'essence de géranium a pour effet d'abaisser ce point de fusion, on ajoute parfois du blanc de baleine ou même de la paraffine pour le ramener à une limite normale. Pour falsifier l'essence de roses, on s'est servi également, dans ces derniers temps, de l'essence dite de bois de gaïac qui possède une odeur très fine, se solidifie à la température ordinaire en prenant une structure cristalline, et présente, par la nature de ses éléments, une grande analogie avec l'essence de roses.

Ce qui complique la difficulté, c'est qu'on ne peut pas indiquer de limites exactes pour les quantités de stéaroptène contenues dans les essences de roses pures, car les conditions de sol et de climat semblent influer considérablement sur le rapport de la portion solide à la portion liquide de ces essences. L'essence de Bulgarie contient de 10 à 20 °/₀ de stéaroptène, tandis que celle produite en France, en Angleterre et en Allemagne en contient 25 °/₀ et plus. Il s'ensuit que s'il est facile de déceler les falsifications grossières, il est bien difficile de déceler les mélanges habiles d'essence de rose et de géranium.

Propriétés physiques et chimiques. — D'après la Pharmacopée britannique, la densité de l'essence de roses doit être comprise entre 0,856 et 0,860 à la température de 30°, et son point de fusion entre 19°,4 et 22°,2. On admet généralement que la densité de la plupart des essences de roses du commerce est comprise entre 0,855 et 0,865, mesurée à la température ci-dessus ; mais il est à peu près certain qu'il existe des essences absolument pures qui s'écartent de ces limites.

L'essence de roses est presque inactive ; son pouvoir rotatoire ne dépasse guère + 1° à — 4°. L'essence pure de Bulgarie se congèle entre 17° et 23°, limites extrêmes (20° en moyenne) ; mais, on trouve souvent des essences provenant d'autres régions et qui se congèlent à une tempé-

rature supérieure à 23°. Ainsi, une essence de Perse, considérée comme pure, examinée par Schimmel et Cie, a donné les chiffres suivants :

Densité à 25°	0,8326
Pouvoir rotatoire.	— 9°,7
Point de congélation	21°,5

D'après Dupont, le pouvoir rotatoire des essences françaises s'élève parfois à — 8° ; d'autres auteurs confirment ce chiffre. Une addition d'essence de géranium d'Inde peut augmenter la densité de l'essence de roses au point de la faire sortir des limites indiquées ci-dessus ; mais si on n'en ajoute qu'une quantité modérée, l'augmentation de densité qui en résulte sera trop faible pour permettre de déceler la falsification. Cette addition ne modifie guère le pouvoir rotatoire de l'essence de roses, mais elle abaisse son point de congélation et peut, dans certains cas, diminuer la proportion de stéaroptène, au point de l'amener à un taux inférieur au minimum admissible pour les essences pures.

Il est donc nécessaire de doser le stéaroptène. A cet effet, on additionne l'essence d'alcool, on la fait congeler, on filtre à la trompe, on lave le stéaroptène à l'alcool et finalement on le fait sécher. Quand il est pur, il fond entre 32° et 37°, ordinairement entre 38° et 42°. Le spermacéti et la plupart des paraffines élèvent un peu ce point de fusion ; il en est de même de l'essence de bois de gaïac.

Il est facile de déceler le blanc de baleine et la stéarine, il est moins aisé de constater la présence de la paraffine et de l'élément solide de l'essence de bois de gaïac (qui est un alcool). Comme le stéaroptène de l'essence de rose pure est composé d'hydrocarbures, la saponification de cette essence ne donnera pas d'acides gras ; au contraire, si l'essence contient du blanc de baleine ou de la stéarine, en la saponifiant et en décomposant par l'acide chlorhydrique les sels produits, on obtiendra soit de l'acide palmitique, soit de

l'acide stéarique ; on identifiera ces acides par leurs points de fusion (55° à 62° pour l'acide palmitique, 62° à 68° pour l'acide stéarique). La paraffine se reconnaîtra à la structure de ses cristaux, qui sont plus grenus que ceux du stéaroptène de l'essence de roses, tandis que la partie solide de l'essence de bois de gaïac, étant constituée principalement par un alcool, fournira un éther si on la traite par l'anhydride acétique (voir la description de ce procédé), ce qui n'est pas le cas pour le stéaroptène de l'essence de roses.

La proportion des alcools libres contenus dans cette essence varie généralement entre 70 et 75 %, quand on les éthérifie par l'anhydride acétique et qu'on les calcule en géraniol. L'essence de géranium en donne 75 à 95 %, de sorte que la proportion trouvée pour ces alcools libres ne signifie pas grand'chose.

Dietze (*Sudd. Apotheker Zeitung*, XXXVII, p. 835) recommande de doser les acides et les éthers par titration et par saponification au moyen de potasse alcoolique demi-normale. On obtient ainsi les chiffres suivants (en pourcentages de potasse) :

	Acides	Ethers	Saponification
Essence de roses d'Allemagne . .	0,21	0,65	0,86
« de Bulgarie. . .	0,12	0,80	0,92
« «	0,14	0,75	0,89
Essence de géranium de France .	0,68	4,79	5,47
« «	0,50	5,41	5,91
« d'Afrique .	0,75	4,56	5,31
« d'Espagne .	0,98	7,19	8,17
« des Indes. .	0,15	3,10	3,25

Il est hors de doute que la plupart des essences de géranium ne contiennent une plus grande proportion d'éthers que l'essence de roses, mais les limites données par les chiffres ci-dessus sont trop étroites et les dosages qu'on fe-

rait dans les cas où l'essence de roses aurait été additionnée de quantités considérables d'essence de géranium n'auraient que très peu de valeur.

Si les caractères chimiques de cette essence sont assez bien connus maintenant, ils ont donné lieu à bien des controverses. Eckart (*Dissertation*, Breslau, 1891) dit qu'elle contient un peu d'alcool éthylique. S'il en est ainsi, ce que nie Poleck, cet alcool est produit, suivant toutes les probabilités, par la fermentation dont les feuilles sont le siège quand on les conserve trop longtemps avant de les distiller. D'après Markovnikoff et Reformatsky, la portion liquide de l'essence de roses est constituée principalement par un alcool de la formule $C^{10}H^{20}O$, auquel ils ont donné le nom de roséol. Poleck et Eckart ont affirmé que cet alcool avait pour formule $C^{10}H^{18}O$, et qu'il était identique au géraniol. Ils ont proposé de donner à ce corps le nom de rhodinol (qui avait été appliqué par Barbier et Bouveault à un alcool $C^{10}H^{20}O$ extrait de l'essence de géranium). Bertram et Gildemeister ont ensuite montré que les alcools de l'essence de roses étaient en réalité formés d'un mélange de deux corps dont le principal était le géraniol $C^{10}H^{18}O$. Tiemann et Schmidt ont expliqué ces différences dans les résultats obtenus en prouvant que les alcools de l'essence de roses étaient constitués par environ 75 °/₀ de géraniol $C^{10}H^{18}O$, et 25 °/₀ d'un alcool $C^{10}H^{20}O$, qui est identique à celui que l'on obtient en réduisant l'aldhéhyde citronnellique. Aussi ont-ils insisté pour qu'on lui donnât le nom de citronnellol. La question de la composition de cette essence a été embrouillée à plaisir par divers chimistes qui, après avoir donné des noms à des alcools qu'ils avaient extraits de différentes essences dans un état d'impureté, ont refusé de changer ces noms après qu'il a été prouvé d'une façon irréfutable que ces corps, à l'état de pureté, sont identiques à des corps déjà connus. Le lémonol, le rhodinol, le réuniol et le roséol sont tous soit du géraniol,

soit du citronnellol, ou bien encore des mélanges de ces corps. L'essence de roses contient aussi des traces d'éthers de ces deux alcools et d'acides libres résultant de leur décomposition. Son stéaroptène a été considéré par Markovnikoff comme constitué par une seule paraffine ayant pour formule $C^{16}H^{34}$ et fondant à 37°, mais Schimmel et Cie en ont isolé deux hydrocarbures fondant à 22° et 41° respectivement. L'exactitude de ces résultats a été corroborée par Dupont et Guerlain. Ces chimistes estiment que l'éther de l'essence de roses, qui paraît se trouver en plus grande quantité dans l'essence française que dans toute autre, est un élément important au point de vue du parfum, et qu'il est décomposé par des distillations répétées en présence de l'eau. Ils ont séparé la portion liquide de cette essence, et ont trouvé qu'elle avait un pouvoir rotatoire de — 10°,30', qui s'abaissait à — 7°,55' après saponification.

Schimmel et Cie fixent les normes suivantes pour l'essence produite par eux : Densité à $\frac{35°}{15°}$ 0,844 ; α_D — 0,23 à 35° ; point de solidification + 30°,8 ; indice d'acidité 4,3 ; indice d'éther 5,2 ; indice d'éther après acétylation 178,8, correspondant à 56,8 % de $C^{10}H^{18}O$; teneur en paraffine environ 42 %.

AMANDES AMÈRES (ESSENCE D')

Extraite par distillation des amandes amères dont on a retiré l'huile fixe par la pression. L'amandier amer (*Amygdalus communis, var. amara* L.), originaire de l'Orient, est cultivé dans plusieurs pays de l'Europe méridionale, et principalement dans le midi de la France. L'essence se forme dans les amandes amères par l'action d'un ferment naturel l'émulsine, sur un glucoside, l'amygdaline, en pré-

sence d'eau. Cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$C^{20}H^{27}AzO^{11} + 2H^{2}O = C^{7}H^{6}O + 2C^{6}H^{12}O^{6} + HCAz$$

Amygdaline Aldéhyde benzoïque dextrose

L'amygdaline, fixant deux molécules d'eau, fournit de l'aldéhyde benzoïque, de la dextrose et de l'acide cyanhydrique. L'amygdaline est un corps cristallisé qui ne sent aucunement l'amande amère : elle ne donne d'essence que sous l'influence du ferment naturel l'émulsine, ou lorsqu'on la fait bouillir avec des acides étendus.

L'amygdaline est d'ailleurs contenue aussi dans les amandes d'un grand nombre de fruits à noyaux, notamment dans les amandes de pêches ; c'est pourquoi on les substitue souvent aux fruits de l'amandier pour la fabrication des essences. Enfin, on trouve aussi de l'amygdaline dans les feuilles du laurier-cerise, du pêcher, de certaines variétés de cerisier, de l'amandier.

Pour extraire l'essence d'amandes amères, on opère comme suit :

On broie finement les amandes à l'aide d'un moulin analogue au moulin à orgeat, et on en retire l'huile fixe par expression. Ces opérations doivent être faites à froid, car l'émulsine, qui concourt à la formation de l'essence, devient déjà inactive à une température au-dessous de 60°. Les tourteaux d'amandes sont réduits en poudre et délayés dans 4 à 6 fois leur poids d'eau à 50° C, de manière à former une bouillie claire qu'on laisse macérer dans l'alambic. On emploie 40 kilogrammes de tourteau pour un alambic de 500 litres. Au bout de 12 à 24 heures, la fermentation est achevée ; on distille par la vapeur que l'on fait arriver par un barboteur dans la cucurbite, ou encore au moyen d'un alambic muni du dispositif de Soubeyran ; dans ce dernier cas, le tourteau doit être mis dans le bain-marie. Au début, il faut chauffer modérément pour éviter

la formation de grandes quantités de mousse. Lorsque celle-ci est tombée, on active l'opération, et l'on continue la distillation jusqu'à ce que le produit cesse d'être odorant. La réfrigération doit être bien surveillée, afin de bien condenser les vapeurs et pour éviter qu'elles ne se répandent dans le local, car elles contiennent de l'acide prussique qui est très toxique ; le mieux est de joindre hermétiquement le serpentin avec le récipient de distillation et d'adapter sur le serpentin, un peu au-dessus du récipient, un tuyau qui évacue les gaz par le toit hors du local. Comme l'essence est en partie soluble dans l'eau, il faut installer plusieurs vases florentins en forme de cascade ; l'essence occupe le fond du vase, l'eau s'écoule par le bec. Cette eau est ensuite employée pour la trempe d'une nouvelle quantité de tourteau. Si l'on ne fait qu'une opération, on remet l'eau dans l'alambic et on distille de nouveau ; on recueille ainsi une nouvelle quantité d'essence qu'on ajoute à celle obtenue en premier lieu.

M. Pettenkofer indique un procédé plus avantageux au point de vue du dédoublement complet de l'amygdaline : les tourteaux sont broyés et traités par l'eau bouillante, sauf le 1/8 en poids qu'on ajoute ensuite ; cette petite partie suffit à fournir l'émulsine nécessaire pour la transformation de l'amygdaline ; on distille après repos de douze heures.

Comme nous le disions plus haut, l'essence d'amandes amères contient de l'acide prussique ; le reste est de l'aldéhyde benzoïque presque pure. L'acide prussique est toxique et dénature le goût de l'essence. On a proposé différentes méthodes pour en débarrasser l'essence ; elles consistent toutes à combiner l'acide avec une base pour en faire un composé insoluble qu'on élimine en distillant l'essence de nouveau. La méthode la plus généralement employée consiste à additionner l'essence de son volume d'eau, à chauffer le mélange à l'abri de l'air au bain-marie avec de l'oxyde

rouge de mercure, de la chaux éteinte et du chlorure de fer. Lorsque tout l'acide prussique est combiné, on l'élimine en soumettant l'essence à la rectification. Liebig ne se servait que d'oxyde de mercure. Mackay se contente d'agiter l'essence de temps en temps pendant 48 heures avec un mélange de chaux et de solution de potasse.

Pour déceler les traces d'acide prussique qui pourraient rester dans l'essence, on fait dissoudre celle-ci dans l'alcool et on ajoute de petites quantités de solution de potasse et de solution de sulfate ferreux. L'addition d'un acide dilué produit alors une coloration bleue pour peu que l'essence contienne seulement des traces d'acide prussique.

L'aldéhyde benzoïque est très facilement oxydée par l'oxygène de l'air et transformée en acide benzoïque, de sorte que l'essence contient presque invariablement des traces de ce corps. Si on la conserve dans des flacons qui ne soient pas complètement remplis, l'oxydation est rapide, et il s'y dépose alors des cristaux d'acide benzoïque. Cet inconvénient se produit tout particulièrement quand on débarrasse l'essence de son acide prussique. D'après Schimmel et Cie, une addition de 10 °/₀ d'alcool à l'essence a pour effet de retarder l'oxydation.

Essence d'amandes artificielle. — L'aldéhyde benzoïque artificielle (qu'il ne faut pas confondre avec la nitrobenzine ou essence de mirbane) est fabriquée aujourd'hui sur une grande échelle ; on la trouve à différents degrés de pureté. Mais, elle est loin de posséder le même parfum que l'essence d'amandes amères naturelle ; en outre, la plupart des produits artificiels de ce genre contiennent du chlore. L'aldéhyde benzoïque est ordinairement préparée par un des procédés suivants :

On chauffe 2 parties de chlorure de benzyle avec 3 parties de nitrate de plomb ou de cuivre et 10 parties d'eau dans un courant d'anhydride carbonique pendant

quelques heures sous réfrigérant à reflux. On distille la moitié du liquide et on en sépare l'essence.

L'aldéhyde benzoïque pure est un liquide incolore et mobile, d'une densité de 1,050, et bouillant à 179°. Elle est plus soluble dans l'eau que la plupart des huiles essentielles.

Propriétés physiques et chimiques. — L'essence d'amandes naturelle est, à l'état brut, un liquide jaunâtre, mais elle est incolore quand elle est rectifiée ; sa densité varie de 1,045 à 1,070, mais elle est généralement comprise entre 1,045 et 1,055. Cette essence est optiquement inactive. Elle est souvent falsifiée avec de l'aldéhyde benzoïque artificielle, et si pour faire cette falsification l'on se sert d'aldéhyde benzoïque bien pure, il est impossible, entre certaines limites, d'en découvrir la présence, si ce n'est peut-être par l'odorat. Si l'on a ajouté de l'aldéhyde benzoïque à bon marché, le produit contient des composés chlorés, qui peuvent être décelés de la manière suivante : On sature d'essence un morceau de papier à filtrer et on le place sur une assiette de porcelaine posée elle-même sur un plat. Au-dessus de l'assiette on fixe un grand verre mouillé d'eau distillée après avoir enflammé le papier. Les gaz produits par la combustion sont partiellement absorbés par l'eau dont sont mouillées les parois du verre. On rince celui-ci avec un peu d'eau distillée, on filtre le liquide et, après filtration, on y ajoute une goutte d'acide nitrique et quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent ; s'il se forme du chlorure d'argent insoluble, on est assuré de la présence d'aldéhyde benzoïque artificielle. Ce procédé est également recommandé par Schimmel (1).

Un autre produit qui sert à faire une falsification beaucoup plus grossière, est l'essence de mirbane. C'est le succédané à bon marché dont on se sert si largement pour par-

(1) Schimmel, *Bulletin*, octobre 1904.

fumer les savons de toilette de qualité commune. Au point de vue chimique, c'est de la nitrobenzine $C^6H^5AzO^2$, plus ou moins mélangée d'impuretés ; la plus commune de ces impuretés est le nitrotoluène, qui forme parfois lui-même la plus grande partie de la nitrobenzine à bon marché. Si le nitrotoluène est en quantités assez considérables, on peut considérer la nitrobenzine comme falsifiée. La nitrobenzine, quand elle est pure, est un liquide jaunâtre, d'une densité de 1,200 à 0°, bouillant à 0,206° environ, et se solidifiant entre + 2° et + 3°. Elle a une odeur qui ressemble à celle de l'essence d'amandes amères, mais qui est beaucoup moins délicate ; prise intérieurement, elle est toxique ; employée à l'usage externe, elle irrite la peau. L'aldéhyde benzoïque artificielle à bon marché ne doit pas même être employée à la fabrication des savons de toilette les moins chers. Le nitrotoluène $C^6H^4(CH^3)AzO^2$ existe sous trois modifications isomères, et le nitroxylène $(C^6H^3)(CH^3)^2AzO^2$ sous un plus grand nombre de modifications encore. Ce sont ces corps qu'on trouve en quantités considérables dans les qualités inférieures de nitrobenzine. En conséquence, il importe que les caractères des essences d'amandes amères du commerce soient approximativement ceux qu'on a indiqués ci-dessus.

Pour s'assurer si une essence d'amandes amères contient de la nitrobenzine, on chauffe un peu de cette essence avec de la limaille de fer et de l'acide acétique. La nitrobenzine se réduit en aniline, que l'on distille et que l'on recueille. Au liquide distillé on ajoute quelques gouttes d'une solution de chlorure de chaux ordinaire. S'il y a de l'aniline, le liquide donne la coloration violette caractéristique. L'aldéhyde benzoïque pure se combine avec le bisulfite de sodium pour former un composé cristallisé qui n'a pas l'odeur caractéristique de l'essence d'amandes. Si l'on agite avec un excès de bisulfite de sodium en dissolution les essences d'amandes amères falsifiées avec de la nitrobenzine, de

façon à ce que la totalité de l'aldéhyde benzoïque entre en combinaison, on obtient un produit qui a l'odeur caractéristique de la nitrobenzine.

L'essence d'amandes amères est utilisée en confiserie et en parfumerie ; on en emploie également un peu en médecine. Voici les prix de gros approximatifs des différentes essences mentionnées ci-dessus.

Essence d'amandes amères naturelle et pure	70 fr.	le kilogr.	environ
Essence d'abricots naturelle et pure	50 à 55 fr.	»	»
Aldéhyde benzoïque pure, exempte de chlore	21 fr.	»	»
Aldéhyde benzoïque du commerce.	7 à 8 fr.	»	»
Essence de mirbane	1 fr. 65 à 2 fr. 20	»	»

Les essences naturelles, débarrassées d'acide prussique, valent de 5 fr. 50 à 11 francs et plus le kilogramme.

ESSENCE DE LAURIER-CERISE

Elle provient de la distillation des feuilles du *Prunus laurocerasus*, arbuste toujours vert, originaire du sud-est de l'Europe et de l'Asie-Mineure. La plus grande partie de cette essence est distillée dans le sud de la Suisse et en Italie. On la fabrique également en Angleterre et en Allemagne, aussi bien que l'eau de laurier-cerise de la Pharmacopée, en distillant les feuilles de la façon ordinaire. Cette essence est inactive ; elle a une densité de 1,050 à 1,065. Elle contient de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide prussique, et peut-être des traces d'alcool benzylique ; elle diffère très peu de l'essence d'amandes amères.

ESSENCE D'ÉCORCE DE MERISIER

L'écorce du *Prunus virginiana* donne environ 0,2 °/₀ d'une huile essentielle dont la densité est d'à peu près 1,050 et qui est inactive. Elle contient de l'aldéhyde benzoïque

et de l'acide prussique, et ressemble beaucoup à l'essence d'amandes amères.

ESSENCE DE REINE DES PRÉS

Cette essence s'obtient en distillant la plante herbacée appelée *Spiraea Ulmaria*. Elle contient de l'aldéhyde salicylique, un terpène et une substance ressemblant au camphre. On la prépare artificiellement en distillant la salicine, qui est le glucoside de cette plante, avec de l'acide chromique. Si la distillation est poussée trop loin, il passe aussi un peu de furfurol, qui noircit fortement l'essence à la longue. Celle-ci est d'un emploi restreint.

Famille des Rutacées

ESSENCE DE CITRON

Origine. — Cette essence, qui est une des plus importantes au point de vue commercial, est extraite par différents procédés de l'écorce fraîche de citron ordinaire, le *Citrus limonum*. Le citronnier est originaire des Indes, et a été introduit dans l'Europe méridionale, probablement d'abord en Espagne, et de là dans le sud de la France et en Italie. Il y a beaucoup de variétés et d'hybrides, mais le citronnier ordinaire, qui fournit le citron du commerce, est le citronnier de Gênes. Il est cultivé sur le littoral méditerranéen, particulièrement entre Nice et Gênes, en Calabre, en Sicile, en Espagne et au Portugal, et sur presque toute la côte de Ligurie. L'essence de citron se fabrique entre les mois de novembre et de mars ou d'avril, et les procédés en usage sont les suivants (nous les avons déjà décrits en détail, voir p. 60 et suiv.) : 1° Le procédé de l'éponge (Spugna), au moyen duquel l'essence est enlevée avec une éponge des cellules à essence contenues dans l'écorce, que l'on fait

éclater. 2° Le procédé de l'écuelle, qui consiste à faire rouler les citrons dans une écuelle garnie de pointes, et à recueillir l'essence dans un tube fixé à l'appareil. 3° Des procédés mécaniques, tels que celui de l'extracteur thermo-pneumatique, décrit plus haut. 4° Le procédé par simple distillation ; il donne une essence de qualité très inférieure ; il est souvent appliqué aux écorces dont on a retiré toute l'essence que peuvent fournir d'autres procédés. 5° L'expression de l'essence, en plaçant le fruit dans des sacs, que l'on met dans des presses ordinaires.

Le procédé de l'éponge est en usage dans les pays qui produisent le plus d'essence de citron, la Sicile et la Calabre ; le procédé de l'écuelle est employé surtout dans le midi de la France, dans le nord de l'Italie et, dans une certaine mesure, dans le sud de ce pays.

Quoique les caractères de l'essence de citron soient assez constants quand elle est pure, on observe cependant entre les divers échantillons certaines différences liées à l'époque de la récolte, à la température et à la région. Par exemple, l'essence fabriquée pendant les deux premiers mois de la saison, c'est-à-dire en novembre et en décembre, est généralement plus fine que celle qui est produite plus tard, et de plus, ce qui n'est peut-être qu'une coïncidence, elle a un pouvoir rotatoire plus élevé.

La plus grande partie de l'essence du commerce est produite dans la province de Messine, au nord-est de la Sicile et dans les régions voisines le long de la côte nord ; on en fabrique également beaucoup dans la province de Palerme, et tout le long de la côte est de l'île ; la Calabre en produit aussi de grandes quantités. C'est à Reggio qu'afflue la majeure partie de cette essence, qui de là est envoyée dans le nord. On peut se faire une idée approximative de la production de ces régions en se rappelant que les exportations annuelles se chiffrent par plus de 500 000 kilogrammes par an.

Schimmel et Cie affirment que les essences obtenues dans le rayon compris entre Barcelone (près de la côte septentrionale) et les plaines de Syracuse (sur la côte sud-est) sont celles qui possèdent les pouvoirs rotatoires moyens les plus élevés ; ceux-ci varient entre + 64° et + 67°. Voici les chiffres donnés par Schimmel et Cie pour les différentes régions :

De + 59° à + 61° Messine et les environs, Nice de Sicile.
+ 61° à + 63° Acireale, S. Teresa di Riva, Scaletta, S. Lucia, Patti, S. Agata, S. Stefano.
+ 63° à + 64° Catane, Giarre, Giardini, Acireale, Lentini.
+ 64° à + 68° Barcelone, Syracuse.

Ils donnent de + 59° à + 61° pour les essences de Palerme, et de + 59° à + 62°,30′ pour celles de Calabre. D'après l'expérience de l'auteur, ces limites ne sont pas exactes, et l'on ne peut aucunement s'y fier. Le temps humide et frais semble exercer quelque influence sur le pouvoir rotatoire ; mais ce qu'on peut dire avec certitude, c'est que le pouvoir rotatoire moyen, observé pour la récolte d'une année, est quelquefois supérieur ou inférieur de 2 ou 3° à celui de l'année précédente. L'essence de Palerme et celle de Messine diffèrent un peu par leur odeur, etc., de sorte qu'avec de l'habitude, on peut les distinguer par l'odorat. Cette différence a été expliquée, du moins jusqu'à un certain point, par Umney et Swinton (Voir ci-dessous).

Les éléments de l'essence de citron qui ont été identifiés sont deux terpènes, le limonène droit et le limonène gauche, qui forment la majeure partie de cette essence. Il est douteux qu'elle contienne d'autres hydrocarbures, sauf le phellandrène, dont on y trouve des traces. On a dit qu'elle contenait également du cymène et du pseudocymène, ainsi que du pinène, mais les recherches les plus récentes tendent à montrer que l'essence pure ne contient aucun de ces corps. En effet, Schimmel et Cie

ont soumis 50 kilogrammes d'essence à la distillation fractionnée sans pouvoir trouver aucune trace de pinène. Parmi ses constituants oxygénés, dont la proportion est inférieure à 10 %, le plus important est une aldéhyde, le citral ; c'est son élément le plus odorant. Les essences pures en contiennent jusqu'à 5 ou 7 %. On y trouve aussi des traces d'une autre aldéhyde, le citronnellal. Il y a quelques années, on a dit y avoir trouvé un alcool $C^{10}H^{17}OH$ et son acétate ; la présence de ce corps a été confirmée récemment par Umney et Swinton, qui ont trouvé environ 1 % d'acétate de géranyle. Dans l'essence de Messine on n'a découvert que de l'acétate de géranyle, tandis que dans celle de Palerme on a décelé aussi un peu d'acétate de linalyle. Cette légère différence explique peut-être la différence d'odeur des deux essences (*Pharm. Journ.*, 1898, série IV, p. 1475). Peut-être contiennent-elles un sesquiterpène en très petites quantités. Deux substances cristallisées y ont également été découvertes : l'une, signalée par Tilden et Beck, possède la formule $C^{14}H^{14}O^{6}$, et fond entre 115° et 116° ; l'autre, décelée par Crismer, a pour formule $C^{10}H^{10}O^{4}$ et fond à 144°.

Schmidt (1) a isolé des fractions peu volatiles de l'essence de citron un produit oxygéné solide, qui est le camphre de citron, citraptène ou citroptène, fondant à 146-147° et répondant à la formule $C^{11}H^{10}O^{4}$. Ce corps est envisagé comme une diméthoxycoumarine.

Propriétés physiques et chimiques. — La densité de l'essence de citron est comprise entre 0,857 et 0,862. Ces limites sont rarement dépassées ou ne le sont que de très peu. Le pouvoir rotatoire, pris à 20°, n'est jamais inférieur à + 59° ; il est ordinairement compris entre ce chiffre et + 64°, bien que l'on trouve parfois des échantillons d'une pureté indiscutable dont le pouvoir rotatoire s'élève à +

(1) *Archiv. de Pharm.*, 1904 p. 288.

60° environ. L'élévation de la température occasionne une légère diminution du pouvoir rotatoire, mais cette diminution n'est pas de plus de — 8′ ou — 9′ environ pour chaque degré dont s'élève la température de l'essence.

L'essence de citron commence à bouillir entre 170° et 172°, et il en distille une proportion de 20 à 30 °/₀ entre 172° et 174°. Toutefois, les proportions relatives des produits qui distillent à ces températures si voisines dépendent tellement de la forme de l'appareil à fractionnement que les résultats ne sont pas assez constants pour avoir beaucoup de valeur; mais s'il passe une fraction au-dessous de 170°, on peut être sûr qu'il y a falsification. Depuis longtemps on considère que le dosage du citral est la partie importante de l'analyse de l'essence de citron. Les chimistes qui, dans les analyses qu'ils donnent de l'essence de citron, indiquent la proportion du citral, le dosent probablement en agitant l'essence avec une solution de bisulfite de sodium, mais ce procédé n'est pas assez exact; d'ailleurs, comme l'essence de lemongrass contient jusqu'à 80 °/₀ de citral, il est facile d'ajouter un peu de citral à l'essence de citron, et c'est là une pratique très répandue en Sicile.

Contrôle de la pureté. — Un procédé très utile pour juger de la pureté de l'essence de citron consiste à déterminer le pouvoir rotatoire des différentes portions fournies par la distillation fractionnée. Soldaini et Berté ont proposé d'examiner les premiers 20 °/₀ fournis par une distillation fractionnée faite avec soin. Ils affirment que cette fraction possède toujours un pouvoir rotatoire plus élevé que l'essence primitive, et le résidu un pouvoir rotatoire plus faible. Toutefois ils ont dans la suite changé de manière de voir. Schimmel et Cie affirment que les premiers 10 °/₀ qui passent ont toujours un pouvoir rotatoire plus faible que l'essence même, et cette affirmation concorde avec les expériences de l'auteur. Mancuso Lima a proposé d'agiter l'essence avec une solution de bisulfite de sodium et de dis-

tiller les terpènes après cette opération. Ce procédé n'est pas à recommander, et cela pour deux raisons : d'abord on risque de modifier le pouvoir rotatoire des terpènes en les chauffant avec de l'acide sulfureux ; ensuite les échantillons falsifiés se comportent jusqu'à un certain point de la même façon que les échantillons purs, c'est-à-dire que le distillat qu'ils fournissent a un pouvoir rotatoire plus élevé de 8° ou 10° que celui de l'essence même. Le procédé le plus satisfaisant consiste à distiller lentement 10 % de l'essence dans un petit ballon à distillation fractionnée. Quand l'essence est pure, le pouvoir rotatoire de cette fraction ne diffère pas de plus de 3° de celui de l'essence même.

La Pharmacopée anglaise donne les constantes suivantes : densité 0,857 à 0,860 ; pouvoir rotatoire minimum + 59° ; le pouvoir rotatoire des premiers 10 % distillés ne doit pas différer de plus de 2° de celui de l'essence elle-même.

L'essence de citron est sujette à s'altérer avec le temps. Souvent elle devient trouble, pâle, et prend une odeur désagréable. Ce trouble provient de la présence de traces d'eau primitivement dissoutes dans l'essence et qui s'en séparent ensuite, mais les autres altérations sont certainement dues à des réactions chimiques où le terpène joue le rôle principal. La meilleure manière de conserver cette essence est de la mettre dans des flacons, que l'on remplit entièrement pour éviter le contact de l'air, et que l'on garde dans un endroit frais et obscur. Un autre procédé de conservation de cette essence consiste dans l'addition d'alcool absolu.

Falsifications. — Jusque dans ces derniers temps, les essences de citron étaient généralement falsifiées avec l'essence de térébenthine, mais ce genre de falsification est facile à déceler ; quand elle est employée seule en proportion un peu importante, l'essence de térébenthine se révèle immédiatement par l'abaissement du pouvoir rotatoire. On peut aussi la déceler en distillant 10 % du produit : le pou-

voir rotatoire de cette portion diffère considérablement de celui de l'essence primitive lorsqu'elle contient de l'essence de térébenthine ; enfin, on peut encore identifier le pinène de cette dernière en le convertissant en son chlorhydrate cristallisé.

Mais l'essence de térébenthine employée seule a pour effet de diminuer le pouvoir rotatoire de l'essence de citron ; c'est pourquoi on lui adjoint souvent de l'essence d'orange de qualité inférieure, destinée à compenser cette diminution du pouvoir rotatoire. Mais, comme le point d'ébullition de l'essence de térébenthine est inférieur à ceux des essences de citron et d'orange, les premiers 10 °/₀ du distillat contiendront une importante proportion d'essence de térébenthine, et leur pouvoir rotatoire sera beaucoup moins élevé que pour les fractions correspondantes d'une essence pure.

Les substances les plus difficiles à déceler auxquelles aient recours les falsificateurs sont les terpènes qu'on obtient comme résidus dans la fabrication des essences de citron et d'orange dites « déterpénées ou concentrées » (voir chap. X) Les terpènes provenant de l'essence d'orange sont parfois additionnés d'essence de térébenthine destinés à corriger le pouvoir rotatoire de l'essence qu'ils servent à falsifier. Si l'on considère que l'essence de citron contient elle-même 90 °/₀ de terpènes, on comprendra facilement que les propriétés physiques de ces derniers ne diffèrent que très peu de celles de l'essence. Mais, comme l'addition de ces terpènes à l'essence de citron a pour effet de diminuer d'autant la proportion de ses éléments oxygénés, les fraudeurs avisés rétablissent l'équilibre en ajoutant un peu de citral provenant de l'essence de lemongrass, ou même d'essence de lemongrass telle quelle. Les mélanges de ce genre sont extrêmement difficiles à débrouiller et, quand ils sont bien faits, ils défient tous les procédés de recherche habituellement employés. Mais, si l'on distille les terpènes dans le

vide — mettons 90 à 92 % du produit examiné — le résidu de 8 ou 10 % possédera l'odeur caractéristique de lemongrass (semblable à celle de la verveine) et l'on se rendra ensuite compte de la falsification en déterminant son pouvoir rotatoire. Toutefois, de nouvelles recherches sont nécessaires pour permettre de donner des indications précises sur ce point.

Dosage du citral. — Il est également d'usage de vendre l'essence de citron sur la base de sa teneur en citral. Cette base de la valeur marchande du produit peut être excellente en principe; pratiquement elle manque de fixité. Tout d'abord, on ne possède pas encore de méthode précise pour le dosage du citral : les résultats fournis jusqu'à présent par l'analyse ne sont qu'approximatifs et n'ont qu'une valeur relative. En outre, comme on ajoute couramment à l'essence du citron du citral de lemongrass, soit seul, soit en mélange avec des terpènes tirés de l'essence de citron, il serait très difficile d'interpréter les résultats de l'analyse, même en supposant que l'on possédât une méthode de dosage exacte du citral.

Tiémann a montré que le citral, agité avec une solution aqueuse de sulfite neutre de sodium, donne naissance à un acide citraldihydrodisulfonique avec séparation de soude caustique :

$$C^9H^{15}—COH + 2Na^2SO^3 + 2H^2O = C^9H^{17}(SO^3Na)^2COH + 2NaOH.$$

Sur cette réaction, Sadtler [1] a basé un nouveau procédé de dosage du citral dans les essences de citron, de citronnelle, etc. Le titrage au moyen de l'acide chlorhydrique demi-normal permet de déterminer la quantité de soude mise en liberté et d'en déduire la teneur en citral. On opère comme suit :

5 à 10 grammes d'essence de citron, dont on a préala-

(1) *Amer. Journ. Pharm.*, 1904, p. 84. — SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1904.

blement neutralisé les acides libres au moyen de soude caustique demi-normale, sont mélangés dans un matras conique avec 5 fois leur poids d'une solution de sulfite de soude à 20 %, qui de son côté a été au préalable neutralisé à la température du bain-marie au moyen de l'acide chlorhydrique demi-normal ; on se sert de l'acide rosolique comme indicateur. On chauffe le mélange au bain-marie bouillant en agitant de temps en temps, et on neutralise au fur et à mesure par l'acide chlorhydrique demi-normal la soude caustique mise en liberté. La réaction est terminée lorsque la solution reste neutre, ce qui exige à peu près une demi-heure. De la quantité d'acide chlorhydrique utilisée on déduit la quantité de soude mise en liberté, et de celle-ci la teneur de l'essence en citral. Si l'on désigne par n le nombre de centimètres cubes d'acide demi-normal employé, par s le poids (grammes) d'essence mise en œuvre, on obtient le % de citral d'après la formule : $\frac{n \times 3,8}{s}$.

Les résultats analytiques indiqués par l'auteur sont dans tous les cas très concordants. M. Sadtler a constaté pour l'essence de citron une teneur en citral de 5,26 %.

Schimmel et Cie [1], en vérifiant ce procédé, ont rencontré plusieurs difficultés. En premier lieu, la fin de la réaction n'est pas très nette. Lorsqu'on neutralise par l'acide demi-normal la soude caustique mise en liberté, la coloration rouge produite au début par l'acide rosolique passe graduellement au rose de plus en plus clair et il est difficile de distinguer la teinte qui correspond à la fin de la réaction et d'un autre côté, si l'on pousse l'essai jusqu'à la décoloration du liquide, on obtient des résultats trop élevés de plusieurs unités. En second lieu, le titrage ne peut pas être effectué à chaud parce que, à la suite de la dissociation du sulfite sodique, la solution prend toujours une coloration rouge très intense qui n'a rien de commun avec la réaction

(1) Schimmel, *Bulletin*, avril 1904.

proprement dite. C'est pourquoi, à chaque essai de neutralisation de la soude caustique mise en liberté, on a laissé refroidir la solution. Alors même que la réaction est terminée depuis longtemps, le liquide, pour la raison que nous venons d'indiquer, rougit encore très fortement lorsqu'on le chauffe. Comme conclusion, Schimmel et Cie se proposent de faire de nouvelles recherches avant d'émettre un avis définitif sur la valeur du procédé.

L'essence de citron est expédiée en estagnons de cuivre d'une contenance de 4 kg. 500 à 45 kilogrammes. Elle est employée exclusivement en parfumerie et en confiserie. Son prix varie considérablement suivant les résultats de la récolte des citrons en Sicile.

ESSENCE D'ORANGE

Il y a dans le commerce deux espèces d'essences d'orange ordinaires, dont la composition et les propriétés sont presque identiques, mais qui diffèrent un peu par l'odeur et le goût. Ce sont l'essence d'oranges amères et l'essence d'oranges douces, qui se font de la même manière et dans les mêmes pays que l'essence de citron, et qui se tirent de l'écorce du *Citrus bigaradia* et du *Citrus aurantium* respectivement. Pour ce qui est de l'origine de ces arbres, le Prof. Sadebeck (*Cultures dans les colonies allemandes et produits qu'elles fournissent*) dit : « L'oranger est probablement originaire de la partie sud-est de l'Asie (Cochinchine), et s'est répandu de là dans les îles de la Sonde, aux Indes, en Perse, en Arabie, en Syrie, dans l'Afrique septentrionale et dans l'Europe méridionale. Vers la fin du IXe siècle de l'ère chrétienne il est apparu en Arabie, et en Sicile en l'année 1002 après Jésus-Christ. »

L'essence d'orange se fabrique en général dans les mêmes régions que l'essence de citron ; elle vient pour la plus grande partie de Calabre et de Messine. L'essence d'oranges

amères et l'essence d'oranges douces ne peuvent pas être distinguées par l'analyse chimique, et une grande partie de l'essence dite d'oranges amères, dont le prix est plus élevé, est en réalité un mélange des deux essences.

Comme l'essence de citron, l'essence d'orange se compose presque exclusivement de limonène ; mais, l'excès du limonène droit sur le limonène gauche est encore plus grand dans l'essence d'orange que dans l'essence de citron et par suite son pouvoir rotatoire est plus élevé. Elle renferme également du pinène, mais seulement à l'état de traces. Sa teneur en corps oxygénés est également très faible ; on avait même admis tout d'abord qu'elle en était complètement dépourvue. On sait maintenant qu'elle contient un peu de citral. Flatau et Labbé y ont décelé des traces d'acides myristique et de myristicol, ainsi que des traces de citronnellal [1] et d'une aldéhyde sentant fortement l'orange, mais dont ils n'ont pas approfondi l'étude. Ces chimistes y ont aussi trouvé de petites quantités d'éther ; en distillant 95 % de l'essence, c'est-à-dire en la privant de ses terpènes, ils obtiennent cet éther à l'état de poudre amorphe et le purifient ensuite par des lavages à l'alcool. Il fond à 64-65° et possède une forte odeur d'orange. Flatau et Labbé le considèrent comme provenant d'un acide liquide non saturé dont la molécule contient 21 atomes de carbone.

L'essence d'orange pure a une densité de 0,848 à 0,852 à 15°. L'addition d'essence de térébenthine ou d'essence de citron ne la modifie pas sensiblement ; il n'en est pas de même de l'alcool.

Pouvoir rotatoire. — L'essence d'orange est de toutes les huiles essentielles celle dont le pouvoir rotatoire est le plus élevé, à cause des quantités notables de limonène qu'elle renferme. Toutes les essences introduites avec une intention frauduleuse abaissent le pouvoir rotatoire. Celui-ci est sur-

(1) *Bullet. Soc. chim.*, [3], XIX, p. 361.

tout modifié par le mélange d'essence de térébenthine, beaucoup moins par l'addition d'essence de citron. Le pouvoir rotatoire normal = + 94° à + 98° à 20°. Le pouvoir rotatoire de l'essence d'oranges amères paraît être quelquefois moins élevé, + 92° environ, bien que souvent d'autres échantillons aient le même pouvoir que ceux de l'essence d'oranges douces. L'addition d'essence de citron ou de térébenthine modifie beaucoup ces chiffres, de sorte qu'il est facile de déceler ces essences. En règle générale, on reconnaît la présence de l'essence de térébenthine en déterminant directement le pouvoir rotatoire de l'échantillon ; mais, s'il est nécessaire, on peut en distiller 10 %, dans un appareil à distillation fractionnée et observer le pouvoir rotatoire de la fraction distillée. Lorsque l'essence est pure, le pouvoir rotatoire de cette fraction ne diffère pas de plus de 5° (en plus ou en moins) de celui de l'essence elle-même, tandis que si elle est falsifiée par l'essence de térébenthine, la différence est considérable.

Les changements de température influent encore bien plus sur le pouvoir rotatoire de l'essence d'orange que sur celui de l'essence de citron. Pour un intervalle d'un degré, la différence est de 14',5 entre 10° et 20° et de 13',2 entre 20 et 30° ; mais dans les limites des températures ordinaires du laboratoire, la modification ainsi produite n'a aucune importance.

Schimmel et Cie [1], se basant sur les nouvelles études qu'ils ont faites dans ces dernières années sur de nombreuses essences d'orange authentiques, remplacent les constantes indiquées pour ces essences dans l'ouvrage de Gildemeister et Hoffmann, *Les Huiles essentielles*, par les valeurs suivantes :

Essence d'oranges amères : Densité 0,854 à 0,857 à 15° ; $\alpha_{D_{20°}}$ + 90° à + 93° ; α_D du premier dixième du distillat

(1) Schimmel, *Bulletin*, oct. 1906.

plus élevé que α_D de l'essence primitive. Résidu d'évaporation : 3 à 5 °/₀.

Essence d'oranges douces. — Densité 0,848 à 0,853 à 15° ; $\alpha_{D_{20°}}$ + 95 à + 98° ; α_D du premier distillat un peu plus bas que α_D de l'essence primitive. Résidu d'évaporation 2 à 4 °/₀.

Les différences constatées dans les propriétés de ces essences par rapport aux données antérieures proviennent sans doute de ce fait que le triage des fruits et l'expression de l'essence sont plus soignés qu'autrefois.

L'essence pure commence à bouillir entre 173° et 174°, et il en passe environ 80 °/₀ au-dessous de 178°. Naturellement l'essence de térébenthine et l'alcool abaissent le point d'ébullition. L'essai de solubilité est inapplicable dans le cas de l'essence d'orange comme dans celui de l'essence de citron.

Dans l'état actuel de nos connaissances sur les propriétés chimiques de cette essence, les déterminations physiques indiquées ci-dessus et l'appréciation de son odeur par un homme expérimenté peuvent seules donner des indications sur sa pureté. Pour la falsifier, on a maintenant recours aux terpènes qui constituent les résidus de la fabrication des essences de citron et d'orange déterpénées ; lorsque ce sont des terpènes extraits de l'essence de citron qu'on emploie, l'abaissement du pouvoir rotatoire est aussi marqué que si l'on faisait usage d'essence de citron pure ; lorsque ce sont des terpènes extraits de l'essence d'orange, la fraude est très difficile à découvrir. Les terpènes connus sous le nom d' « aurantiène » possèdent des propriétés à peu près identiques à celles de l'essence d'orange pure, mais ils sont incolores. Ajoutés à l'essence d'orange pure, ils en rendent la coloration plus claire et lui communiquent une odeur un peu âcre.

Schimmel et Cie ont étudié deux essences d'orange de La Dominique, obtenues probablement par distillation. Elles avaient les propriétés suivantes :

	Densité	Pouvoir rotatoire
1. Essence d'orange amère . . .	0,853	+ 96°,58′
2. Essence d'orange douce . . .	0,855	+ 95°,57′

Ils ont aussi étudié deux échantillons d'essences extraites par expression d'oranges de la Floride (Etats-Unis). L'échantillon n° 1 provient de l'orange dite « acide » que l'on croit être l'orange douce ordinaire, devenue sauvage et ayant ainsi perdu de ses qualités. L'essence n° 2 provient de l'orange douce-amère, qui est probablement due à une autre modification de l'orange douce. Ces échantillons ont donné les résultats suivants :

	Poids spécifique	Pouvoir rotatoire
1. Essence d'orange « acide » . .	0,856	+ 94°,15′
2. Essence d'orange « douce-amère ».	0,856	+ 96°,25′

L'infériorité de l'essence d'orange distillée est due aux effets de la chaleur et de la vapeur sur les éléments oxygénés, qui sont très altérables.

En outre de l'essence d'orange ordinaire, il y a dans le commerce des essences de mandarine et de tangérine. On trouve parfois ces essences à l'état de pureté, mais la plupart des échantillons se composent d'essence d'oranges additionnée d'un peu d'essence de mandarine et de tangérine.

ESSENCE DE MANDARINE

L'essence de mandarine est tirée des fruits du *Citrus bigaradia sinensis* et du *Citrus bigaradia myrtifolia* d'après Lucca, du *Citrus nobilis* d'après Sawyer, du *Citrus madu*

rensis d'après Schimmel et C[ie]. Le mandarinier est beaucoup cultivé en Chine ; ses fruits sont offerts couramment en présents aux mandarins, d'où leur nom. Il est aussi cultivé à Malte et aux Açores. Lucca a étudié l'essence de mandarine dès 1857 et l'a décrite comme étant un liquide d'une densité de 0,852 à 10°, bouillant à 178°, et ayant la composition d'un terpène. Mais il est certain aujourd'hui que cette essence contient du citral, probablement du citronnellal, et environ 1 % de l'éther découvert dans l'essence d'orange ordinaire par Flatau et Labbé. La densité de cette essence est habituellement un peu plus élevée que celle de l'essence d'orange ordinaire ; elle est généralement comprise entre 0,852 et 0,858 ; son pouvoir rotatoire est beaucoup plus faible que celui de l'essence d'orange ordinaire ; il varie entre + 65° et + 75°.

MM. Charabot et Lalane (1), continuant leur étude sur la production et la distribution des substances organiques dans les plantes pendant leur période de développement, ont fait des recherches sur la formation de l'huile essentielle, et spécialement du méthylanthranilate de méthyle dans les feuilles du mandarinier. Il en résulte que la production de l'essence dans les feuilles est le plus intense lorsque ces organes sont encore jeunes ; les feuilles sont plus riches en essence que les tiges. Dans un stade plus avancé, la proportion des combinaisons terpéniques, qui s'y trouvent en plus de l'éther méthylanthranilique, diminue dans les feuilles. Par contre, la proportion de terpènes augmente dans les tiges.

L'essence extraite des oranges tangérines ressemble beaucoup à celle qu'on vient de décrire. L'auteur a étudié un échantillon d'une pureté indiscutable, qui avait les propriétés suivantes : Poids spécifique 0,8589 ; pouvoir rotatoire, 170°, 47′. Exposée à des températures très basses,

(1) *Comptes-rendus*, 1903, p. 1467.

cette essence a déposé de beaux cristaux jaunes, qui ont gardé leur couleur après recristallisation dans l'alcool. Ils ont fondu à 70° environ, mais la quantité qu'on en avait obtenue n'était pas suffisante pour permettre d'en pousser l'étude plus loin.

ESSENCE DE PETIT-GRAIN

Autrefois l'essence de petit-grain s'obtenait en distillant les oranges à peine formées, qui, d'après Pereira, se décomposaient rapidement. Aujourd'hui on emploie à cette fabrication les feuilles et les jeunes pousses de l'oranger à fruits amers et de l'oranger à fruits doux ; ce sont les produits du premier de ces arbres qui se vendent le plus cher. D'après Sawyer, on greffe ordinairement le citronnier sur l'oranger; celui-ci donne pendant l'été des pousses que l'on coupe, et qu'on envoie au distillateur. Comme il a été dit plus haut, l'essence la plus fine est celle fournie par le *Citrus bigaradia*. La meilleure essence vient du midi de la France, d'Algérie et du sud de l'Espagne. Le Paraguay fournit un produit beaucoup moins cher, mais encore fin.

L'essence de petit-grain pure a un poids spécifique variant de 0,885 à 0,900 ; l'essence d'Europe est lévogyre, et son pouvoir rotatoire est de — 2° au maximum ; l'essence de l'Amérique du Sud est dextrogyre, et la limite supérieure de son pouvoir rotatoire est de + 4°. Elle est facilement soluble dans le double de son volume d'alcool à 80 °/₀. Elle contient une forte proportion d'éthers, mais comme cette proportion est très variable, on ne peut guère en indiquer les limites. Si on les calcule en acétate de linalyle, leur proportion varie entre 50 et 85 °/₀ ; elle est généralement comprise entre 55 et 60 °/₀ environ.

Les éléments que l'on a identifiés dans cette essence sont un terpène, le limonène, le linalol, l'acétate de linalyle, le géraniol, l'acétate de géranyle, un sesquiterpène et un

stéaroptène qui n'a pas encore été étudié. L'essence provenant exclusivement des feuilles et des boutons est, d'après Charabot et Pillet, invariablement lévogyre, tandis que l'essence de l'Amérique du Sud semble devoir ses propriétés dextrogyres à la présence d'une plus grande proportion de limonène, résultant peut-être de l'addition de fruits verts aux pousses et aux boutons soumis à la distillation.

MM. Roure-Bertrand fils [1] ont fait des recherches sur une essence tirée des rameaux de l'oranger doux (*Citrus aurantium* Risso), essence dont les propriétés chimiques étaient encore inconnues. L'essence examinée était de couleur jaune et présentait les constantes physiques suivantes : Densité à 15° 0,8602 ; $\alpha_D + 56°,46$; $n_{D_{20°}}$ 1,472. La teneur en citral était de 4 °/₀ ; ce corps fut identifié par sa semicarbazone fondant à 163°, et par le dérivé de l'acide naphtocinchoninique fondant à 197°. L'essence contenait 4,1 °/₀ d'éthers calculés en $C^{10}H^{17}COOCH^3$; l'ensemble des alcools représentait 19,7 °/₀ ($C^{10}H^{18}O$), dont il faut retrancher 12,7 °/₀ pour le géraniol. Cet alcool fut retiré de l'essence au moyen de sa combinaison avec l'acide phtalique et ensuite purifié à l'aide de sa combinaison avec le chlorure de calcium. Le géraniol pur distillait à 110° à une pression de 10 millimètres. Parmi les terpènes, on trouva dans l'essence du camphène droit et du limonène. L'identification du premier se fit suivant les indications de Bertram et Walbaum, par la transformation en isobornéol de la partie de l'essence distillant au-dessous de 165°. L'isobornéol recristallisé dans l'éther de pétrole fondait à 212° en tube fermé. On a identifié le limonène trouvé dans la fraction des terpènes distillant au-dessus de 170°, par le tétrabromure ; point de fusion 104°. Une fraction distillant entre 84 et 88° sous une pression de 10 millimètres contenait probablement du linalol.

(1) Roure-Bertrand fils, *Bulletin*, oct. 1904. — Voir aussi Litterer, *Bullet. Soc. chim.*, 1905, p. 1079.

Schimmel et Cie ont étudié une essence provenant de la distillation des mêmes parties du citronnier ; cette essence était désignée par les fabricants sous le nom de « Petit-grain-citronnier ». Son odeur ressemblait à celle de l'essence de petit-grain ; on y percevait aussi le parfum du citron. Son poids spécifique était de 0,869, son pouvoir rotatoire de + 34° 11′, et elle était bien moins soluble dans l'alcool que l'essence de petit-grain. On y a découvert du citral. Elle était probablement mélangée d'essence ordinaire de citron.

L'essence extraite des rameaux et des feuilles du citronnier (*Citrus limonum* Risso) a été étudiée récemment par M. G. Litterer [1]. Ses constantes physiques étaient les suivantes : Densité à 15° 0,8824 ; α_D + 21°,08 ; n_D 1,4725. La teneur en citral s'élevait à 24 %. On n'y a pas trouvé de citronnellal. L'essence débarrassée du citral contenait 10,5 % d'éther ($C^{10}H^{17}O$-CO-CH^3); 11,2 % de géraniol libre. Cette essence ressemble beaucoup par ses propriétés physiques à celle que l'on a extraite des mêmes parties de l'oranger doux. Comme celle-ci, l'essence de petit-grain-citron contient du camphène, du limonène, du citral et du géraniol. Ces corps ont été décélés de la même façon que dans l'essence de petit-grain-orange.

On fabrique aussi une essence en distillant les oranges vertes ; elle est analogue à l'ancienne essence de petit-grain, et se vend sous le même nom (oil of orange peas). Son poids spécifique est de 0,852 à 0,854 environ, et son pouvoir rotatoire de 175°. Elle paraît ressembler beaucoup à l'essence d'orange ordinaire par sa composition, mais son pouvoir rotatoire est plus faible, et elle en diffère notablement au point de vue de l'odeur. Elle contient des traces d'un composé du pyrrol (*Berichte*, 1899, p. 1217). L'essence de petit-grain est souvent falsifiée, principalement avec de l'essence de térébenthine ; mais, en prenant des précautions, il

[1] *Bullet. Soc. chim.*, 1905, p. 1081.

est facile aujourd'hui de se procurer de l'essence pure. Cette essence est très employée en parfumerie, surtout pour la fabrication de l'eau de Cologne ; on s'en sert beaucoup aussi pour falsifier l'essence de néroli.

ESSENCE DE NÉROLI (1)

Cette essence est obtenue par la distillation des fleurs fraîches de l'oranger amer (*Citrus bigaradia* Risso) et de l'oranger doux (*Citrus aurantium* Risso). L'essence provenant du premier de ces arbres, qui a seule de l'importance, est connue sous le nom d' « essence de néroli bigarade » ou plus simplement d' « essence de néroli » ; celle provenant du second est l'essence de « néroli portugal ». La plus grande partie de l'essence de néroli du commerce est distillée dans le midi de la France. La culture de l'oranger amer y occupe un rang important par sa production et donne lieu à une grande activité au moment de la cueillette des fleurs. Ce travail est fait par des femmes et des enfants qui montent dans les arbres à l'aide d'échelles et cueillent les fleurs une à une afin de ne pas endommager les boutons qui ne sont pas encore épanouis. La cueillette ne se termine pas toujours sans accroc et sans égratignures, car la plupart des orangers amers portent des épines longues et acérées dont la piqûre est douloureuse. Les fleurs une fois cueillies sont réunies, mises en sacs ou dans des corbeilles et portées aussitôt aux usines de parfumerie qui les traitent soit par distillation, soit par macération dans des graisses, soit par les dissolvants volatils. Quelques propriétaires distillent leur récolte sur place, mais ce mode d'opérer est plutôt une exception.

La distillation des fleurs fraîches de l'oranger amer fournit deux produits : l'essence de néroli et l'eau de fleurs d'oran-

(1) Cf. Eug. THEULLIER, *Rev. gén. de chim. pure et appl.*, 1903, p. 113 et suiv.

ger. Aux débuts de la parfumerie à Grasse, l'eau de fleurs d'oranger constituait le produit principal de la distillation des fleurs, et l'essence de néroli n'était qu'un produit secondaire ; tandis qu'aujourd'hui les fleurs ne sont plus distillées que pour obtenir l'essence dont la production a pris un développement remarquable. La faveur dont jouit ce produit date de longtemps, car dès le XVIIe siècle il fut lancé comme parfum à la mode par Flavia d'Orsini, duchesse de Néroli, d'où il a tiré son nom. Quant à l'eau de fleurs d'oranger, elle est employée depuis plusieurs siècles dans l'alimentation, la pharmacie et la toilette.

La distillation des fleurs d'oranger a lieu de la fin du mois d'avril au commencement de juin. A propos de la durée de la floraison, il y a une remarque curieuse à faire, c'est que lorsque la récolte commence tard, elle finit tôt ; les arbres fleurissent presque tout d'un coup par suite d'un développement très rapide des fleurs ; au contraire, si elle débute de bonne heure, c'est-à-dire vers le 20 avril, elle se termine tard et se continue encore une partie du mois de juin. Mais dans tous les cas, la production la plus intense se place dans le courant du mois de mai. A cette époque, toutes les parfumeries sont dans une activité fébrile, car les fleurs d'oranger ne se conservant pas, il est nécessaire de les travailler aussitôt livrées. L'état de l'atmosphère a une grande influence sur le rendement des fleurs en néroli ; le mois de mai est-il chaud et sec? les fleurs donnent leur maximum d'essence et les rendements peuvent atteindre de 1,5 à 1,6 pour mille ; au contraire, la température est-elle froide et le temps pluvieux ? les rendements sont faibles et dépassent rarement un pour mille. Ces variations de rendement se font sentir non seulement d'une année à l'autre, mais entre deux journées consécutives d'une même récolte. Un autre fait notoire, c'est que le rendement des fleurs pendant une même récolte va en augmentant depuis le commencement jusqu'à la fin ; pour les premières fleurs

on obtient généralement 0,850 à 0,900, puis on arrive rapidement au gramme par kilogramme de fleurs pour se maintenir pendant la majorité de la floraison, vers 1 200 à 1 400 et arriver à la fin à 1 600, 1 800 et même 2 grammes. Cette progression est assez régulière et l'on observe très peu d'exceptions, sauf dans les jours de pluie où les rendements sont inférieurs de quelques dixièmes à la normale.

Les frais d'établissement d'une orangerie sont très élevés ; on les évalue à 3 000 francs par hectare. Les frais annuels d'entretien atteignent, avec l'intérêt du capital, à peu près 1 800 francs et il faut attendre 10 ans pour faire une demi-récolte, 20 ans pour faire une récolte entière. Lorsque la plantation est arrivée à cette période, elle donnera un rendement moyen de 4 000 francs par an et par hectare, en supposant que les fleurs soient vendues 0 fr. 60 le kilogramme, prix minimum fixé par la société coopérative des propriétaires de fleurs d'oranger du Midi.

Ces derniers, au nombre d'environ 1 400, ont établi en commun, à Vallauris, une fabrique pouvant distiller 1 500 000 kilogrammes de fleurs. Elle fonctionnera lorsque les fabricants se refuseront à payer les fleurs un prix rémunérateur.

Propriétés physiques et chimiques de l'essence de néroli. — L'essence de néroli amer est assez peu colorée au sortir de l'alambic, mais sa coloration augmente assez rapidement, même à l'abri de l'air et de la lumière. Quand elle est fraîchement distillée, son odeur est accompagnée d'un léger goût empyreumatique qui disparaît si on laisse le flacon débouché quelque temps. Son parfum est d'une suavité et d'une finesse remarquables ; à l'état dilué, il rappelle très bien la fleur d'oranger. Sa saveur est amère, très aromatique mais non désagréable. A l'état frais, elle possède une fluorescence bleue, très intense, que l'on retrouve également dans la solution alcoolique et qui se développe d'une façon remarquable lorsqu'on répand un peu d'alcool à sa surface.

Son poids spécifique à 15° varie de 0,870 à 0,880 ; le pouvoir rotatoire, pour un tube de 100 millimètres, est compris entre + 1° et + 8°. L'indice de saponification est compris entre 20 et 55, ce qui correspond à une teneur en acétate de linalyle de 7 à 19,25 %. Si on essaye la solubilité dans l'alcool à 80 %, on constate que la solution a lieu dans 1 à 2 volumes ; mais si on ajoute une quantité plus grande d'alcool, le mélange se trouble, et après quelques heures de repos il se forme à la surface du liquide une petite pellicule composée de paillettes de paraffine à l'aspect nacré ; mais il ne doit jamais se produire de gouttelettes huileuses. La présence de paraffine s'observe encore très bien quand on place l'essence dans un mélange réfrigérant ; le froid fait séparer une petite quantité de paraffine qui se rassemble au fond du récipient ; dans certains cas où la proportion est plus grande, les lamelles restent englobées dans la masse de l'essence et donnent à celle-ci une consistance épaisse qui va quelquefois jusqu'à la solidification.

L'essence de néroli a été étudiée successivement par Tiemann et Semmler, par Schimmel, par Hesse et Zeitschel. Elle contient du limonène, du camphène, du dipentène, de l'acétate de linalyle, du géraniol, du terpinéol fusible à 35°, de l'alcool phényléthylique, de l'aldéhye décylique (déjà reconnu dans l'essence d'orange par Schimmel), des acides phénylacétique et benzoïque à l'état d'éthers. Toutefois, ce n'est aucun de ces corps qui donne au néroli son odeur ni sa fluorescence caractéristiques. Ernst et Hugo, en étudiant cette essence, ont constaté que la portion qui distille au-dessus de 115°, sous une pression de 10 millimètres, donne à la saponification un acide cristallisé fondant à environ 140°. On a reconnu que ce corps est l'acide anthranilique (acide *o*-amidobenzoïque) ; il se trouve dans l'essence sous forme d'éther méthylique. L'anthranilate de méthyle pur est une huile qui cristallise à basse température et fond à 24°,5 ; il bout à 127° sous une pres-

sion de 11 millimètres ; sa densité est de 1,163 à 26°. Il est facilement soluble dans les acides minéraux dilués (à cause de son caractère basique), dans l'alcool et dans l'éther, et fournit un chlorhydrate cristallisé. Il est fluorescent et possède une forte odeur de néroli. Ce corps doit donc être considéré comme le véritable principe odorant de l'essence de néroli. Il est facile de préparer des essences de néroli artificielles contenant cet éther. L'essence de *néroli synthétique* du commerce n'est autre chose qu'un mélange des principaux constituants trouvés dans l'essence naturelle, tels que le limonène, le linalol, l'acétate de linalyle, l'anthranilate de méthyle, etc. dont le parfum est rehaussé par une certaine proportion de produit naturel. Certains de ces produits arrivent à être assez bons en tant que parfums artificiels, mais ils ne supportent pas la comparaison avec l'essence tirée des fleurs ; il leur manque toujours ce quelque chose de fondu, de moelleux qui résulte de l'harmonieux équilibre des éléments dans les produits élaborés par la nature.

Le produit cristallisé vendu sous le nom de *néroline* est de l'éther β-naphtol-méthylique. On n'est pas fixé sur la question de savoir s'il se trouve ou non dans l'essence naturelle.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour le dosage de l'éther méthylanthranilique dans l'essence de néroli et les huiles essentielles en général. La méthode de A. Hesse et O. Zeitschel repose sur ce fait, que les essences contenant 1 °/₀ d'anthranilate de méthyle, donnent un précipité de sulfate méthylanthranilique avec un mélange d'éther et d'acide sulfurique. On peut arriver à déterminer exactement 0,1 °/₀, en refroidissant bien et en opérant à l'abri de l'humidité.

On procède comme suit : on étend l'essence de 2 à 3 volumes d'éther bien sec, puis on refroidit le tout au moins à 0°. On ajoute alors goutte à goutte, en remuant, un mé-

lange refroidi de 1 volume d'acide sulfurique et 5 volumes d'éther, tant qu'il se forme un précipité ; celui-ci est filtré et lavé à l'éther sec, jusqu'à disparition d'odeur de l'essence. L'éther méthylanthranilique se trouve tout entier dans le précipité. Si la quantité de produit recueilli est trop faible pour faire un dosage direct, on le dissout dans l'eau et on titre à la potasse demi-normale ; de la potasse employée, on déduit le poids de l'acide sulfurique combiné, par suite l'éther méthylanthranilique. A cette solution, on ajoute un excès de potasse alcoolique demi-normale, on chauffe au bain-marie pendant une heure et demie, on titre l'excès de potasse : le nombre de centimètres cubes de potasse demi-normale combinée doit être moitié de celui trouvé en premier, si on a affaire à l'éther méthylique de l'acide anthranilique. Si entre les deux nombres de centimètres cubes de potasse demi-normale, on a un rapport différent de 2 : 1, donnant pour la saponification un nombre trop faible : c'est que l'acide sulfurique a entraîné une base non saponifiable, telle que la pyridine, par exemple ; celle-ci peut être isolée en épuisant par l'éther la lessive de saponification. Pour identifier l'anthranilate de méthyle, on déplace l'acide anthranilique du produit de la saponification, par l'acide acétique, on l'extrait par de l'éther et on détermine son point de fusion.

E. Erdmann a proposé aussi une méthode de dosage qui repose sur la propriété de l'anthranilate de donner des couleurs azoïques. On peut opérer colorimétriquement ou titrimétriquement ; dans le premier cas, on emploie l'acide β-naphtoldisulfonique R qui donne un colorant soluble dans l'eau ; dans le deuxième cas, on emploie le β-naphtol donnant un colorant rouge orangé insoluble dans l'eau. On vérifie que la réaction est terminée en faisant réagir une goutte de liquide, successivement avec le diazoïque et une solution alcoolique de naphtol. Avec les huiles essentielles, voici comment on opère : par exemple, 50 grammes de

néroli étendus de 50 centimètres cubes d'éther sont traités par 3 centimètres cubes d'acide sulfurique à quatre reprises différentes, puis deux fois par de l'eau. On diazote cette solution acide, puis on l'agite plusieurs fois avec de l'éther pour enlever les composés huileux, on étend à 50 centimètres cubes ; 10 centimètres cubes de solution alcaline de naphtol (β-naphtol, point de fusion 157°, 0,500 grammes ; lessive de soude 0,5 centimètres cubes; eau 150 centimètres cubes additionnés de 15 grammes de carbonate de soude) ont demandé 19 centimètres cubes de la solution de diazoïque, ce qui correspond à 0,276 °/₀ d'anthranilate de méthyle.

A. Hesse et O. Zeitschel, après contrôle de cette méthode, prétendent qu'il est préférable de s'en tenir à la leur, et pour le dosage simultané de l'anthranilate de méthyle et du méthylanthranilate de méthyle, de combiner les deux méthodes.

Eu égard à son prix élevé, l'essence de néroli est souvent falsifiée. Les agents de falsification les plus employés sont les essences de petit-grain, de bergamote, de citron, d'orange, les huiles grasses, l'alcool. Les données qu'on a réunies depuis quelques années sur l'essence de néroli permettent de déceler facilement toutes ces fraudes. L'addition de l'essence de petit-grain (densité 0,891 à 0,894) augmente la densité dans des proportions notables et diminue le pouvoir rotatoire. L'indice de saponification fournit également des indications précieuses, car la teneur en éthers, qui varie de 10 à 20 °/₀ pour le néroli, va jusqu'à 50 et 70 °/₀ pour le petit-grain. On décèle la présence de l'alcool comme pour les autres essences, par distillation, formation d'iodoforme, agitation de l'essence avec de l'eau, etc. Les huiles grasses modifient la solubilité : quand on fait dissoudre l'essence dans l'alcool à 80 °/₀, au lieu d'un trouble, il se produit un dépôt de gouttelettes huileuses ; de plus, l'indice de saponification et la densité sont considérable-

ment augmentées. L'essence de bergamote se révèle par son pouvoir rotatoire assez élevé et sa forte teneur en éthers. Il en est de même des essences de citron et d'orange qui, même en petite quantité, déterminent une élévation du pouvoir rotatoire.

Pour le contrôle de la pureté, on avait recommandé également de soumettre l'essence à l'action d'un mélange refrigérant; le dépôt de paraffine ou même la solidification de l'essence devaient être un indice de pureté, l'addition d'autres essences qui ne possèdent pas cette propriété devant empêcher la paraffine de se séparer. Mais, on a reconnu que cet essai est tout à fait aléatoire, quand on eut constaté que des essences de pureté certaine ne donnaient que peu ou pas de dépôt par le froid. D'ailleurs, la quantité de paraffine contenue dans les fleurs varie suivant l'état de la température au moment de la récolte; en outre, si la distillation n'est pas poussée à fond, les paraffines, qui sont peu volatiles, restent dans l'alambic au lieu de distiller avec les essences.

Essence de néroli portugal. — Cette essence, obtenue par distillation des fleurs d'oranger doux, comme nous l'avons dit plus haut, est tout à fait négligeable tant au point de vue commercial qu'au point de vue de ses qualités odorantes. On en distille cependant certaines quantités pour les besoins de la parfumerie qui la fait entrer dans certaines compositions de parfums. Son odeur est complètement distincte de celle du néroli. Une essence, distillée en Allemagne avec des fleurs provenant d'Espagne, avait les propriétés suivantes : densité 0,893, pouvoir rotatoire + 16°,8. Une autre essence, distillée à Grasse, présentait les caractères suivants : densité à 23° 0,860; pouvoir rotatoire + 29°30; éthers (en acétate de linalyle) 6,35 °/₀. Elle ne possédait pas de fluorescence et la recherche de l'anthranilate de méthyle est restée infructueuse. En outre, elle renfermait une paraffine analogue à celle du néroli, du cam-

phène droit liquide, du limonène droit et du linalol droit [1].

*
* *

Plusieurs essais de distillation de fleurs d'oranger ont été faits dans différentes contrées, mais sans succès. Une essence fabriquée en Calabre avait une densité de 0,924, un pouvoir rotatoire de + 2°,54 et un indice de saponification de 98. Une autre essence étudiée par Umney et Bennett, originaire de Chine, provenait de la distillation des fleurs du Citrus *Triptera trifoliata.* Elle possédait une couleur jaune brun, et une odeur douce ; elle avait les propriétés suivantes : densité 0,850 ; pouvoir rotatoire + 35°. Elle distillait entre 165 et 220°, et présentait une fluorescence bleue. La quantité d'éthers, calculés en acétate de linalyle, était de 4,97 %, et celle des alcools en linalol, de 25,17 %. Les principaux composants étaient : le limonène, le camphène, le linalol, l'acétate de linalyle, l'anthranilate de méthyle et un hydrocarbure de la série des paraffines. D'après les auteurs précités, le parfum de cette essence serait loin de valoir celui du néroli ; mais, grâce à son odeur assez agréable, elle pourrait être employée en parfumerie et en savonnerie.

ESSENCE DE BERGAMOTE

Cette essence est tirée de l'écorce fraîche du fruit du *Citrus bergamia*, le bergamotier ordinaire. Le principal centre de cette industrie est la Calabre méridionale, qui est en réalité la seule région où le bergamotier soit cultivé ; on en trouve de vastes plantations à Reggio, à Melito, à Gallico, à Arangea, à Santa-Catarina, à Santo-Lorenzo, à Palizzi, à Staïti, etc., et dans les environs de ces localités.

(1) Eug. Theullier, *loc. cit.*

Presque toute l'essence est exprimée à l'aide de machines, mais comme celles-ci sont généralement faites pour des fruits sphériques, les bergamotes qui ont la forme ovoïde du citron sont traitées à la main. C'est dans les terrains bas et bien irrigués que les bergamotiers prospèrent le mieux ; ils sont souvent mêlés aux citronniers et aux orangers. Les fruits sont cueillis dans les mois de novembre et de décembre et dans la première ou les deux premières semaines de janvier ; c'est à ce moment que la période de fabrication prend fin. L'essence obtenue est verte, cette coloration est due à la présence de la chlorophylle (et non du cuivre, comme on l'a dit parfois).

L'essence de bergamote contient du limonène, du linalol et de l'acétate de linalyle. Burgess et Page (¹) affirment y avoir trouvé, en outre, de l'acide acétique libre, un octylène, du pinène, du camphène et du limène, un sesquiterpène qu'ils ont retiré autrefois de l'essence de limette. La présence d'octylène, de pinène et de camphène est mise en doute par Schimmel (²), attendu que la pureté de l'essence examinée par Burgess et Page est loin d'être démontrée par les constantes qu'ils indiquent. C'est à l'acétate de linalyle que l'essence de bergamote doit principalement son parfum caractéristique ; cependant, il est permis de présumer que d'autres corps, encore inconnus, concourent également à la formation de ce parfum. Quoi qu'il en soit, on s'est beaucoup occupé de l'acétate de linalyle dans ces dernières années. L'essence de bergamote en contient 30 à 42 % environ ; les essences qui n'en contiennent que 30 % doivent être considérées comme suspectes.

Le sol et le climat semblent exercer une influence marquée sur la teneur des bergamotes en acétate de linalyle. D'après Schimmel et Cie, cette teneur est d'autant

(¹) *Journ. chem. soc.*, 1904, p. 1327.
(²) Schimmel, *Bulletin*, avril 1905.

plus forte que les fruits sont dans un état de maturité plus avancée. C'est là cependant une question qui demande à être étudiée de plus près. On trouve aussi dans l'essence de bergamote une petite quantité d'un stéaroptène, le bergaptène, qui a pour formule $C^{12}H^{8}O^{4}$, et qui fond à 188°. Ce corps est probablement un dérivé de la dioxycoumarine.

L'essence de bergamote pure a une densité de 0,882 à 0,886, et un pouvoir rotatoire de + 8° à + 24°. Il y a des essences dont la coloration est assez claire pour qu'on puisse déterminer leur pouvoir rotatoire dans un tube de 100 millimètres, mais ordinairement il faut se servir d'un tube plus court. Evaporée au bain-marie, cette essence laisse un résidu de 4 à 6 % quand elle n'est pas falsifiée. L'éther est dosé par saponification de la façon ordinaire : les essences pures en contiennent au moins 35 %, calculé en acétate de linalyle, $C^{10}H^{17}O - OC - CH^{3}$; parfois cependant on trouve des essences pures qui en renferment un peu moins. Comme le résidu obtenu par l'évaporation de l'essence contient des matières saponifiables, on a proposé de les saponifier, et de retrancher le chiffre trouvé du coefficient de saponification totale. Mais comme on ne connaît pas bien les changements qui se produisent pendant l'évaporation, il est préférable de donner dans les résultats d'analyse le coefficient de saponification totale, en calculant les éthers en acétate de linalyle ; ces résultats seront comparatifs. Les essences pures sont solubles dans la moitié de leur volume d'alcool à 90 %, et ordinairement dans le double de leur volume d'alcool à 80 %. Dans le cas où une essence ne serait pas complètement soluble dans le double de son volume d'alcool à 80 %, ce qui arrive parfois pour les essences pures, il ne faut pas négliger l'examen du résidu fixe ; car, si cette essence contient un corps gras, il se retrouve dans le résidu et, si le poids du résidu est de plus de 6 %, on peut en conclure que l'essence est falsifiée. Les données ci-dessus permettent de se

former une idée assez nette de la valeur d'un échantillon quelconque ; cette valeur peut être regardée comme dépendant principalement de sa teneur en éthers.

La rectification, au lieu d'améliorer l'essence de bergamote, en abaisse la qualité. Ce fait tient à ce que l'éther le décompose, de sorte que le pourcentage de ce corps tombe à 15 ou 20 °/₀ et que celui du linalol libre augmente proportionnellement. Naturellement la rectification lui enlève la coloration verte, mais à part cet avantage, rien ne compense la peine et les frais qu'entraîne cette opération.

D'après Ogston et Moore, dans l'essence de bergamote pure il y a un rapport constant entre la densité, la teneur en éthers et la rotation optique, de sorte qu'un écart dans ce rapport est toujours un indice de falsification. Ces auteurs ont observé, en outre, de grandes différences entre les essences extraites par expression aux différentes époques de l'année, et il y a lieu de tenir compte de ce fait dans l'examen des essences.

Parmi les substances qui servent à falsifier l'essence de bergamote sont les essences de térébenthine, de citron et d'orange, et les huiles grasses. L'addition de ces trois essences diminue son poids spécifique, sa solubilité et sa teneur en éther ; l'essence d'orange augmente son pouvoir rotatoire. Les huiles grasses diminuent sa solubilité et augmentent le résidu obtenu par évaporation.

On fabrique aussi de l'essence de bergamote de qualité inférieure en râpant l'écorce des fruits verts gâtés qui tombent de l'arbre, et en mélangeant la pulpe ainsi obtenue avec de l'eau pour séparer l'essence. La pulpe résiduaire de ces fruits gâtés et le résidu obtenu en pressant à la façon ordinaire l'écorce des fruits normaux, sont distillées, et l'essence ainsi obtenue, dont l'odeur est inférieure, est fréquemment mélangée à l'essence normale. Cette essence distillée se caractérise par une faible teneur en éther, exactement comme les essences rectifiées.

Schimmel et Cie [1] font observer que l'essence de citron et les terpènes extraits de cette essence jouent le principal rôle dans la falsification de l'essence de bergamote. Ces additions sont caractérisées en premier lieu par l'élévation du pouvoir rotatoire (voir les essences 1 à 4 du tableau ci-dessous). Dans certains cas, ils n'ont pu déceler directement les falsifications, sans doute parce qu'ils se trouvaient en présence d'essences exprimées de fruits non mûrs, détachés des arbres par les vents (essences 5 à 10).

Nous donnons ci-dessous les résultats de leurs analyses ; ils sont importants pour l'appréciation de la qualité des essences. Nous y joignons les valeurs-limites qu'ils ont observées sur des essences de qualité irréprochable afin que chacun puisse se faire une opinion de la valeur de ces essences.

	Densité à 15°	α_D	Acétate de linalyle %	Résidu d'évaporation
Essence de bergamote pure	0,881 à 0,886	+ 8 à + 24°	34 à 40	4,75 à 6 %
Essences de bergamote de qualité inférieure ou falsifiées				
1	0,8627	+ 50°15	8,43	3,53 %
2	0,8670	+ 42°0	13,88	3,97 »
3	0,8754	+ 28°5	27,35	4,42 »
4	0,8702	+ 36°50	20,76	3,25 »
5	0,8773	+ 28°5	22,63	6,49 »
6	0,8798	+ 21°50	29,73	7,57 »
7	0,8860	+ 12°8	26,96	5,00 »
8	0,8758	+ 24°20	14,79	6,60 »
9	0,8790	+ 21°10	26,2	5,19 »
10	0,8928	+ 3°48	24,45	5,18 »

L'essence de bergamote est employée exclusivement en parfumerie. L'acétate de linalyle préparé artificiellement

[1] SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1905.

est un article commercial, mais son prix est beaucoup plus élevé que celui de l'essence de bergamote pure, et son arome est bien inférieur à celui de cette essence.

ESSENCE DE LIMETTE

Cette essence est extraite soit par expression (généralement par le procédé de l'écuelle), soit par distillation des fruits du *Citrus limetta* (en Italie) ou du *Citrus medica var. acida* (aux Antilles). L'essence obtenue par expression est la meilleure des deux et se vend beaucoup plus cher que l'essence distillée. Dans le sud-ouest de l'Italie, le *Citrus limetta* est connu sous le nom de *limonello di Spagna*, et se récolte en décembre et en janvier. C'est le fruit vert qui sert à la fabrication de l'essence, car dans cet état il contient plus d'essence que lorsqu'il est mûr. Le jus de ce fruit est doux, tandis que celui de la limette des Antilles est très acide. L'essence de limette d'Italie, qui est obtenue par expression, et non par distillation, est jaune brunâtre, et possède le parfum caractéristique du fruit en même temps qu'une odeur moins accentuée de bergamote. Son poids spécifique varie entre 0,870 et 0,875, et son pouvoir rotatoire entre + 56° et + 60. Elle contient jusqu'à 25 °/₀ environ d'acétate de linalyle, ce qui explique son odeur de bergamote. Elle renferme aussi un peu de linalol libre, mais pas plus de 3 ou 4 °/₀. Cette essence est composée en majeure partie d'un terpène, le limonène.

L'essence des Antilles, qui est l'essence ordinaire du commerce, est extraite des fruits du *Citrus medica var. acida*, dont le jus contient une forte proportion d'acide citrique. Cette plante croît en abondance à la Jamaïque, à la Dominique et à Taïti ; mais les plantations les plus abondantes se trouvent dans l'île de Montserrat, l'une des Antilles. Dans cet île, la récolte de la limette dure de septem-

bre à janvier. L'essence se prépare soit par expression, soit par distillation. L'essence distillée a une odeur bien inférieure à celle de l'essence exprimée. Ce fait semble être dû à des décompositions produites par la distillation, car l'essence distillée contient plus de limonène que l'essence obtenue par expression. L'essence des Antilles a une odeur différente de celle de l'essence d'Italie, et plus voisine de celle de l'essence de citron. Son poids spécifique, quand elle est obtenue par expression, est de 0,873 à 0,885, et son pouvoir rotatoire de + 35° à + 40. Elle contient beaucoup de limonène et une certaine quantité de citral. L'essence distillée a un poids spécifique plus faible — il est généralement compris entre 0,856 et 0,868 — et un pouvoir rotatoire d'environ 40°. Tilden [1] a trouvé dans le dépôt demi-solide que laisse l'essence de limette brute des Antilles une substance cristalline ayant pour formule $C^{11}H^{10}O^{4}$, et fondant à 147°. Il appelle limettine ce corps, dont la formule de constitution est

$$C^6H^3 \begin{cases} (OCH^3)^2 \\ C^3HO^2. \end{cases}$$

Schimmel et Cie [2] ont reçu de Saint-Dominique deux essences de limette, l'une obtenue par expression, l'autre par distillation. L'essence obtenue par expression avait les propriétés suivantes : Densité à 15° 0,9008 ; α_D + 36°17 ; α_D du premier dixième du distillat + 39°,80 ; indice d'acidité 6,05 ; indice d'éther 29,55 ; résidu d'évaporation 17,8 %; soluble dans 4 volumes et plus d'alcool à 90 % en un liquide légèrement trouble par suite du dépôt de paraffine ; cette solution alcoolique présente une fluorescence bleue qui laisserait supposer la présence d'anthranilate de méthyle.

(1) *Journ. Chem. Soc. Trans.*, 1890, p. 328 et 1892, p. 344.
(2) Schimmel, *Bulletin*, octobre 1904.

L'essence elle-même est jaune et possède une odeur fraîche très agréable, rappelant l'essence de citron.

L'essence obtenue par distillation possède une odeur agréable rappelant la térébenthine ; ses propriétés sont les suivantes : Densité à 15° 0,8656 ; α_D + 46°,36 ; α_D du premier dixième du distillat + 53°,8 ; indice d'acidité 1,8 ; indice d'éther 4,5 ; résidu d'évaporation 3,16 °/₀ ; soluble avec un léger trouble dans 4,5 volumes et plus d'alcool à 90 °/₀.

L'essence distillée de limette a été également étudiée par Burgess et Page [1] sur un échantillon d'essence concentrée. Par distillation entre 100 et 105° à 17 millimètres, il passe surtout du terpinéol gauche fusible à 35°. Ce composé fut séparé des parties liquides par congélation et purifié par cristallisation dans l'alcool : Densité à 15° 0,941 ; α_D — 20° ; $n_{D_{20}}$ 1,4829 ; point d'ébullition 214° sous 762 millimètres de pression.

Comme la fraction qui renferme le terpinéol possède l'odeur caractéristique de l'essence de limette, tandis que le terpinéol est presque inodore, les auteurs supposent que le principe aromatique spécial de l'essence de limette est un isomère liquide du terpinéol, à point d'ébullition un peu moins élevé. De nouvelles recherches [2] ont confirmé cette hypothèse. Le véritable principe odorant de l'essence distillée est un alcool qui bout à une température un peu moins élevée que le terpinéol ordinaire et fournit un phényluréthane cristallisant en aiguilles et fondant à 132°.

L'autre fraction, bouillant entre 130 et 140° sous 17 millimètres de pression, se compose en majeure partie d'hydrocarbures. Burgess et Page sont parvenus à en isoler un sesquiterpène $C^{15}H^{24}$, qu'ils appellent « limène ». C'est un liquide incolore, d'odeur faible mais caractéristique, se résinifiant aisément ; il bout à 131° sous une pression de

(1) *Journ. chem. Soc.* 1904, p. 414.
(2) *Journ. chem, Soc.* 1904, p. 1329.

9 millimètres, tandis qu'à 756 millimètres il distille entre 262 et 263° en subissant une légère décomposition.

Comme dérivé de ce sesquiterpène, les auteurs ont préparé le trichlorhydrate $C^{15}H^{24}3HCl$ à l'aide duquel ils purent également isoler l'hydrocarbure. Ce dérivé se distingue par une grande aptitude à la cristallisation ; il forme des cristaux incolores, fusibles à 79 — 80°, facilement solubles dans l'éther, l'éther acétique et l'acétone, moins solubles dans l'alcool, l'acide acétique et le chloroforme.

Le limène a été également découvert dans l'essence de limette obtenue par expression, ainsi que dans l'essence de citron.

L'essence de limette sert à aromatiser divers produits alimentaires.

ESSENCE DE PAMPLEMOUSSE

La pamplemousse est le fruit du *Citrus decumanum*. C'est un gros fruit. L'arbre est originaire de la Chine et du Japon ; il a été introduit aux Antilles par le capitaine Shaddok. L'essence extraite de ce fruit est dénuée de toute importance commerciale. Elle a une densité d'environ 0,860 et un pouvoir rotatoire de + 90° à + 95°. C'est une essence typique de *Citrus*, car elle contient une importante proportion de limonène, mais ses constituants n'ont pas encore été étudiés à fond.

ESSENCE DE CÉDRAT

Cette essence est tirée par expression de l'écorce fraîche du cédrat, fruit du cédratier ordinaire (*Citrus medica* Risso). Cet arbre, originaire de l'Himalaya, aurait été cultivé par les Aryens dès les temps les plus reculés. Le *Citrus medica* croît dans la plupart des régions méridionales de l'Europe,

et particulièrement en Italie ; les fruits atteignent parfois un poids de 4 à 6 kilogrammes.

L'essence de cédrat, quand elle est pure, a un poids spécifique de 0,860 à 0,870 environ, mais ces limites peuvent être légèrement dépassées dans un sens ou dans l'autre. Elle a un pouvoir rotatoire allant de + 66° à + 76° ; parmi ses éléments on connaît un terpène, le limonène et, le citral ; ce dernier corps s'y trouve dans la proportion de 4 à 7 °/₀.

On confond souvent les essences de cédrat et de citron. L'essence de citron ou de limon est extraite des fruits du citronnier (*Citrus limonum* Risso) ; elle est appelée en italien *Essenza di limone*, et en anglais *Lemon Oil* ou *Oil of lemon*. L'essence de cédrat, *Essenza di cedro* ou *cedrino* des Italiens, est le *Citron oil* des Anglais.

ESSENCE DE RUE

La rue (*Ruta graveolens*) fournit une huile essentielle caractérisée par son poids spécifique extrêmement faible. Cette essence est d'une couleur jaune pâle et d'une odeur caractéristique ; elle est composée presque entièrement (dans la proportion de 90 °/₀ au moins) de méthylnonylcétone, CH^3 — CO — C^9H^{19}. Son poids spécifique varie entre 0,830 et 0,840, et son pouvoir rotatoire entre 0° et + 2°,30. Soumise à l'action d'un mélange réfrigérant, cette essence se solidifie et se transforme en une masse cristalline entre + 9° et + 10°. Elle commence à distiller à 215° et passe en entier jusqu'à 232°. Mélangée à deux ou trois volumes d'alcool à 70 °/₀, elle forme une solution claire.

La méthylnonylcétone pure est une huile bleuâtre et fluorescente se solidifiant à + 15° et bouillant à 225°. Les caractères indiqués ci-dessus sont suffisants pour reconnaître si l'essence est pure. Elle est souvent falsifiée avec

de l'essence de térébenthine, et plus rarement avec du pétrole ; ces substances modifient assez les caractères de l'essence pour être décelées facilement. L'essence de rue n'est pas très employée en médecine ; on en fait parfois un usage répréhensible.

L'essence de rue a été étudiée par M. Birkenstock (1). On sait que l'essence de rue française se distingue de celle d'Algérie par son point de solidification. Toutes deux renferment environ 90 °/₀ de cétones, celle de France presque exclusivement de la méthylnonylcétone (point de fusion + 15°), celle d'Algérie de la méthylheptylcétone (point de fusion — 16°). Il n'existe aucune différence morphologique entre les deux plantes. M. Birkenstock a distillé l'essence de trois périodes différentes de végétation de rue d'Algérie ; il a observé que les différences de composition proviennent uniquement de la saison pendant laquelle on distille les essences. L'essence d'Algérie possède absolument la même composition et les mêmes propriétés que l'essence française lorsqu'on la distille en automne comme celle de France.

Le travail de M. Birkenstock est complété par les études de M. Carette (2). D'après cet auteur, on prépare en Algérie deux sortes d'essences de rue sensiblement différentes l'une de l'autre : l'une, appelée essence de « rue d'été » (de *Ruta montana* L.), se compose en majeure partie de méthylnonylcétone (point de solidification compris entre + 5 et + 8), l'autre, appelée essence de « rue d'hiver » (de *Ruta bracteosa* L.), se compose presque exclusivement de méthylheptylcétone, point de solidification — 18°. M. Carette a également établi que la rue de Corse est identique avec *Ruta bracteosa ;* le point de solidification de cette essence est de — 15° ; elle paraît cependant renfermer, à côté de la méthylheptylcétone, une grande quantité de

(1) *Monit. scient. Quesneville*, mai 1906.
(2) *Journ. de pharm. et de chim.*, 1906, p. 58.

méthylnonylcétone. On peut différencier les huiles de provenances diverses en isolant leurs cétones au moyen du bisulfite de sodium. Les essences de rue pures, sans distinction d'origine, se dissolvent toutes dans 2-3 volumes d'alcool à 70 %, tandis que les essences falsifiées avec l'essence de térébenthine ou le pétrole ne s'y dissolvent pas. Ce moyen permet de déceler aisément les falsifications.

ESSENCE DE BUCCO

Plusieurs espèces de *Barosma* sont connues sous le nom de bucco. L'essence du bucco est extraite par distillation des feuilles de ces arbres. Les principales espèces sont le *Barosma serratifolia*, le *B. betulina* et le *B. crenulata*. Le rendement varie entre 1 et 2 %. L'essence a une odeur camphrée. Sa densité varie entre 0,940 et 0,945 ; elle est parfois plus faible, notamment pour l'essence extraite des feuilles de *Barosma betulina*.

D'après Flückiger qui a étudié cette essence (*Pharm. Journ.*, [3], II, pp. 174 et 219) elle est composée de deux éléments principaux : un élément solide, le diosphénol, et un élément liquide. Selon Shimoyama, le premier de ces éléments serait une aldéhyde-phénol; mais, d'après des travaux récents, l'exactitude de ce fait semble douteuse. Les recherches plus récentes de Kondakoff et de Bialobrzeski ont prouvé que l'essence de bucco contient au moins trois éléments qui sont: le diosphénol $C^{10}H^{16}O^{2}$, le principal composé inactif de cette essence; un hydrocarbure $C^{10}H^{18}$ bouillant entre 174° et 176°, et une cétone $C^{10}H^{18}O$, qui est un isomère de la menthone aussi bien que du bornéol. Le diosphénol est un solide cristallisé, fondant à 81° et bouillant à 232°. On ne le trouve qu'en très petite quantité dans l'essence tirée des feuilles du *Barosma serratifolia*, tandis que celle qui provient de *Barosma betulina* en contient tant qu'elle dépose des cristaux à la température or-

dinaire. L'hydrocarbure mentionné ci-dessus est un liquide actif $[\alpha]_D = +60°,40'$, d'un poids spécifique de 0,866, et bouillant entre 174° et 176°. Il a une odeur rappelant celle des aiguilles de pin. La cétone $C^{10}H^{18}O$ est un liquide légèrement lévogyre bouillant entre 206° et 209°, d'un poids spécifique de 0,902 et possédant une odeur agréable ressemblant à celle de la menthe poivrée. On peut obtenir le diosphénol à l'état de pureté en traitant l'essence par une solution de soude, décomposant le liquide alcalin par un acide, et faisant recristalliser le diosphénol dans un mélange d'alcool et d'éther. L'essence de bucco est souvent falsifiée avec de l'essence de térébenthine et peut-être avec d'autres essences. On en emploie un peu en médecine.

M. Edw. Sage décrit une nouvelle sorte de feuilles de bucco (*Karoo Buchu*) qui diffère de celles que l'on rencontre ordinairement dans le commerce. L'arbre qui fournit cette drogue est le *Diosma succulenta var. Bergiana*. Les feuilles longues de 3 à 6 millimètres et larges de 1,75 millimètres, sont entières, presque ovales et pourvues d'une pointe aiguë, faiblement recourbée en arrière ; leur tissu est coriace et rempli de glandes huileuses. L'essence qu'on en a tirée par distillation à la vapeur d'eau est à demi-solide (même en été) et possède une odeur forte, rappelant celle de la menthe ; elle donne une faible coloration rouge avec une solution de chlorure ferrique. Elle paraît posséder une valeur égale à celle des feuilles de *Barosma betulina*.

ESSENCE D'ANGOSTURE

L'écorce de *Galipea Cusparia* donne de 0,5 à 2 % d'huile essentielle. Cet arbre est très répandu dans les montagnes du Venezuela, et il est particulièrement abondant dans la contrée avoisinant le golfe de Santa-Fé. Le nom d'*angosture* semble lui avoir été donné parce qu'il a été

trouvé tout d'abord dans le district qui porte ce nom et qui est situé sur l'Orénoque. L'essence d'angosture a une densité de 0,930 à 0,960, et un pouvoir rotatoire de 35° à 50°. Elle a été étudiée par Beckurts et ses élèves. Dans leurs premières recherches (*Arch. Pharm.*, CCXXIX, p. 591), ils ont tiré de l'écorce d'angosture 1,5 % d'une essence d'un poids spécifique de 0,956. Plus récemment (*Arch. Pharm.*, CCXXXV, pp. 518, 634), ils ont obtenu la même proportion d'une essence ayant un poids spécifique de 0,941 à 20°, et un pouvoir rotatoire de —50°. Distillée à la pression ordinaire, cette essence se décompose partiellement, avec formation d'eau. On a obtenu par distillation une petite fraction bouillant à 160° et dont l'odeur ressemblait à celle du pinène. L'essence d'angosture contient donc probablement une petite proportion d'un terpène ; mais la majeure partie de l'essence distille entre 260° et 280°, et est composée d'un sesquiterpène et d'un alcool sesquiterpénique. Ce sesquiterpène, qui est lévogyre, a d'abord été appelé *galipène*, mais on a montré récemment qu'il est identique au cadinène. L'alcool $C^{15}H^{26}O$ est désigné sous le nom de galipol ; c'est un liquide inactif d'un poids spécifique de 0,927 à 20°. Sous l'action des déshydratants, il donne du cadinène. En outre de ces corps, l'essence d'angosture renferme une faible proportion d'un sesquiterpène inactif, et des traces d'un stéaroptène cristallin. Cette essence a peu d'importance commerciale ; elle sert surtout à la préparation des liqueurs.

ESSENCE DE JABORANDI

Les feuilles de *Pilocarpus pinnatifolius* fournissent environ 3 % d'une huile essentielle ayant un poids spécifique d'environ 0,875. Sa composition n'est pas bien connue, mais on y a constaté la présence d'un terpène, le dipentène, ainsi que d'un hydrocarbure cristallin, appartenant à l'une

des séries non saturées. Ce dernier corps s'y trouve parfois en si forte proportion que l'essence se solidifie par le refroidissement.

Famille des Zygophyllées

ESSENCE DE BOIS DE GAIAC

Cette essence est identique à celle qu'on trouve dans le commerce sous le nom d'essence de bois de *Champaca*. En réalité, ni l'une ni l'autre de ces dénominations n'est exacte. Le bois de gaïac est aussi appelé *Palo balsamo*. On croyait autrefois qu'il provenait du *Gaïacum officinale*, mais il est bien établi maintenant que c'est le *Bulnesia sarmienti* qui le fournit. Il semble être originaire de la République argentine et du Paraguay, où il est connu sous le nom de *Palo santo* (bois sacré), et il abonde tout particulièrement le long du Rio Bermejo, affluent du Rio Paraguay.

Ce bois rend de 4 à 8 °/₀ d'une huile essentielle solide à la température ordinaire. Celle-ci a une odeur délicate analogue à celle du thé ; elle convient très bien à la fabrication des savons de toilette et peut entrer dans la composition d'extraits de qualité ordinaire. Elle a une densité d'environ 0,970 à 30°, et un pouvoir rotatoire de — 6° ou — 8° à son point de fusion. Elle se liquéfie entre + 45° et + 55°, mais se solidifie rapidement par le refroidissement.

Le seul de ses constituants qui soit identifié, a été étudié par Wallach et Tuttle. C'est un alcool cristallisé de la formule $C^{15}H^{26}O$, qu'on appelle gaïol. Ce corps est identique à celui qui a été trouvé par Merck et désigné par lui sous le nom de Champacol, dans l'idée que le bois d'où l'essence avait été extraite était réellement du bois de champaca. Le gaïol fond à 91°, bout à 288° à la pression ordinaire, et à 155° à la pression de 13 millimètres ; il est lévogyre. Chauffé avec du chlorure de zinc, il fournit une huile bleue,

d'une densité de 0,910 à 20° et qui paraît être un sesquiterpène. On a préparé avec cet alcool un acétate qui bout à 155° à la pression de 10 millimètres.

Nous avons dit les usages auxquels l'essence de bois de gaïac sert légitimement. On l'emploie malheureusement aussi, et cela dans des proportions assez considérables, pour falsifier l'essence de roses. On l'additionne ordinairement d'essence de géranium, de façon à lui donner le même point de congélation que celui de l'essence de roses, et on l'emploie ensuite sous la dénomination d' « essence de gaïac au géranium ».

Famille des Térébinthacées

ESSENCE DE MASTIC

On extrait le mastic par incision de l'arbre à mastic, le lentisque (*Pistacea lentiscus*), qui habite l'Europe méridionale, l'Afrique septentrionale et le Levant. Ce mastic se compose d'un mélange de résines et de corps résinoïdes avec environ 1 à 2 °/₀ d'essence volatile. Cette essence possède une odeur agréable et caractéristique, elle a une densité d'environ 0,850 à 0,870, et un pouvoir rotatoire de + 20° à + 30°. On ne connaît pas sa composition, on sait seulement qu'elle contient un, peut-être deux ou plusieurs terpènes.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE DE CHIO

On obtient cette essence en distillant avec de l'eau la térébenthine de Chio, qui est la résine de *Pistacia terebinthus*. Cet arbre végète en Syrie et dans l'archipel grec. Le rendement en essence est d'environ 15 °/₀. Densité de l'essence 0,860 à 0,870 ; pouvoir rotatoire + 10 à + 20°. Sa composition est analogue à celle de l'essence de térébenthine ordinaire.

Famille des Burseracées

ESSENCE DE LINALOÉ

L'essence de linaloé que l'on trouve ordinairement dans le commerce s'obtient aussi bien au Mexique qu'en Europe par la distillation du bois de plusieurs espèces de *Bursera*, principalement du bois de *Bursera Delpechiana* et de *Bursera aloexylon*, qui n'a aucun rapport avec le bois d'aloès, comme son nom (*lignaloe*) tendrait à le faire croire.

On exporte aussi un bois de linaloé de la Guyane française et du Brésil ; mais ce bois, connu sous le nom de *bois de rose femelle* ou de *bois de licari*, provient d'une *Lauracée*, probablement de l'*Octea caudata* ; c'est par raison de commodité que nous le mentionnons ici, à une place qui n'est pas la sienne.

Le bois de linaloé du Mexique contient de 7 à 12 % d'essence volatile, répartie dans le parenchyme et le prosenchyme ligneux. Cette essence a été étudiée pour la première fois par Verneuil et Poisson. Elle distille presque entièrement entre 189° et 192°, et elle est composée pour la plus grande part d'un corps oxygéné ayant pour formule $2(C^{10}H^{8})5H^{2}O$. Toutefois, c'est Semmler (*Berichte*, 1892, p. 207) qui a découvert le principal élément odorant de cette essence, auquel il a donné le nom de linalol. En outre de cet alcool, on y a trouvé du géraniol et une cétone, la méthylhepténone, ainsi que des traces d'un sesquiterpène et de deux terpènes. Barbier et Bouveault donnent la composition suivante pour une essence analysée par eux :

Linalol	90	%
Géraniol	2	»
Sesquiterpène	3	»
Méthylhepténone	0,1	»
Terpène (1)	0,1	»
Terpène (2)	0,1	»

Cette essence a une odeur agréable, que quelques auteurs comparent à celles du citron et de la bergamote, mais qui, de l'avis de l'auteur, n'a pas la moindre ressemblance avec elles. Sa densité varie entre 0,875 et 0,898, et son pouvoir rotatoire entre — 5° et — 12°. Elle est soluble dans le double de son volume d'alcool à 70 %.

D'après Schimmel et Cie (1), on considère comme un indice de pureté de l'essence de linaloé, entre autres caractères, son pouvoir rotatoire lévogyre qui est rarement inférieur à — 5°. Lorsqu'on en élimine une partie du linalol, ou que l'on y ajoute les produits résiduels provenant de la préparation du linalol au moyen de l'essence de linaloé, le pouvoir rotatoire subit des modifications assez profondes, et il n'est pas rare qu'il devienne dextrogyre alors que les autres propriétés ne présentent que des différences insignifiantes. Dans ces conditions, l'indice de saponification accuse généralement une augmentation : pour l'essence normale il varie entre 1 et 25 ; en cas de falsification il peut s'élever jusqu'à 30 — 45°. Par un essai de distillation fractionnée dans le vide, on peut alors facilement se convaincre qu'il s'agit d'une essence trop pauvre en linalol et, par conséquent, falsifiée.

D'autre part, on rencontre parfois aussi des essences de linaloé dextrogyres, lorsque les différentes fractions recueillies au cours de la distillation n'ont pas été mélangées convenablement. Dans ce cas, il y a également distillation fractionnée ; mais on pourra toujours retirer le linalol de l'essence ainsi traitée.

MM. Schimmel (2) ont d'ailleurs constaté qu'il existe des essences de linaloé dextrogyres de composition absolument normale. Ainsi, une essence analysée par eux avait les propriétés suivantes : densité à 15° 0,8793 ; α_D + 7°,31 ; indice d'acidité 1,02 ; indice d'éther 3,88 ; soluble dans 1,7 vo-

(1) Schimmel, *Bulletin*, oct. 1904.
(2) Schimmel, *Bulletin*, oct. 1906.

lumes et plus d'alcool à 70°. Cette essence se distingue des produits anormaux dont il vient d'être question par son indice d'éther peu élevé ; les autres résultats de l'analyse montrent que l'essence était absolument normale Dans la distillation fractionnée on a obtenu, passant entre 94 et 98° sous 13 millimètres de pression, une fraction qui représentait à peu près 65 % de l'essence. Une analyse plus exacte démontra qu'elle se composait de linalol droit : densité à 15° 0,8701 ; α_D + 11°,15 ; $n_{D\ 20}$ 1,46209. La phényluréthane fournie par ce produit fondait à 65° ; l'oxydation par le mélange chromique donna naissance à du citral. Malheureusement on ne possédait aucun renseignement exact sur l'origine de cette essence.

MM. Parry et Bennett [1] et Simmons [2] ont également constaté dans deux essences une déviation à droite de 2°,30, 4° et 5°,14. Ce phénomène est dû sans doute à une cause analogue à celle donnée par M. Birkenstöck pour les essences de rue.

Le bois de licari (de Cayenne) a été décrit sous différents noms, mais les recherches du Prof. Möller ont prouvé qu'il provient d'une *Lauracée,* comme il a été dit plus haut (*Pharm. Post.* 1896, n° 46). Les deux plantes qui fournissent ce bois sont probablement l'*Octea caudata* et le *Licaria guaiaensis.* Il donne de 1 à 2 % d'une essence douce d'une odeur agréable, et dont la densité varie entre 0,870 et 0,880. Son pouvoir rotatoire est compris entre — 15° et — 17° ; ses principaux constituants sont les mêmes que ceux de l'essence tirée du bois de linaloé du Mexique. On y a identifié le linalol, le géraniol et la méthylhepténone. L'essence de bois de licari ne se trouve guère dans le commerce.

(1) *Chemist and Druggist,* 1906, p. 544.
(2) *Chem. and Druggist,* 1906, p. 584.

ESSENCE D'ÉLÉMI

La résine d'élémi donne de 15 à 30 % d'une essence volatile. On ne connaît pas de façon certaine l'origine botanique de la plante qui fournit cette résine, mais c'est probablement le *Canarium commune*, sans parler d'autres espèces.

Autrefois il y avait dans le commerce plusieurs espèces d'élémi, d'origines botaniques probablement toutes différentes, mais actuellement presque toute la résine qui se trouve sur le marché est l'élémi de Manille, laquelle, suivant toutes probabilités, provient de l'espèce *Canarium*. D'après Flückiger et Hanbury, cette essence est incolore et fortement dextrogyre, tandis que, suivant Deville, elle est lévogyre. Cette discordance est due sans doute à ce que les résines étudiées provenaient de plantes différentes. Schimmel et Cie ont trouvé un poids spécifique de 0,900 et un pouvoir rotatoire droit pour une essence qu'ils avaient distillée eux-mêmes. L'essence d'élémi est composée principalement de deux terpènes, le phellandrène droit et le dipentène, mais elle contient aussi des composés à points d'ébullition plus élevés. Elle a une densité de 0,870 à 0,910 et un pouvoir rotatoire d'environ + 45° (quand elle est extraite de l'élémi de Manille).

La partie cristalline de l'élémi est constituée surtout par l'amyrène ; mais dès 1851, Baup (1) y avait reconnu en outre la présence de trois autres substances cristallines : la bréine, la bréidine et la bryoïdine. M. Vesterberg (2) croit avoir caractérisé la première : elle fond à 116-117°, et a un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = + 65°,5$ en solution alcoolique. La bréine est un alcool de bivalence prononcée, dont la formule, encore incertaine, serait $C^{30}H^{48}(OH)^2$; elle donne avec l'anhydride acétique un dérivé diacétylé, dont on peut

(1) *Jahresberichte f. Chemie*, 1851, p. 528.
(2) *Berichte*, 1906, p. 2467.

la régénérer par saponification avec la potasse alcoolique.

A. Tschirch et A. Saal [1] ont retiré de l'élémi de Tacamahaca par distillation à la vapeur d'eau 2 % d'huile essentielle de couleur jaune clair, à odeur aromatique particulière, rappelant plus le bornéol que les essences d'élémi. Ils ont soumis cette essence au fractionnement, mais ils n'ont identifié aucun de ses constituants.

De l'élémi Tacamahaca du commerce, les auteurs ont extrait 3 % d'une huile volatile de couleur jaunâtre, à odeur particulière, aromatique, se rapprochant de celle du camphre et de la térébenthine.

ESSENCE DE MYRRHE

La résine fournie par la *Commiphora abyssinica* et d'autres espèces donne de 2 à 10 % d'une essence volatile dont la densité est de 0,985 à 1,010 et le pouvoir rotatoire d'environ — 75°. Les propriétés chimiques de cette essence demandent à être étudiées.

Tucholka (*Arch. Pharm.* ccxxxv, 289) a extrait de l'huile essentielle d'une myrrhe provenant de l'intérieur du pays des Somalis ; il l'a séparée de la solution alcoolique de la résine au moyen de l'éther de pétrole. Purifiée par distillation avec la vapeur d'eau, elle était jaune clair, et avait un poids spécifique de 0,8836 et un pouvoir rotatoire de — 14°,20′. Elle bouillait entre 220° et 270°. Le rendement a été de 7,8 %. Traitée par le gaz acide chlorhydrique, elle a donné un chlorhydrate cristallisé qui, repris par une solution acétique bouillante d'acétate de sodium, a donné naissance à un hydrocarbure appelé bisabolène par Tucholka. Cet hydrocarbure avait un poids spécifique de 0,8914 et bouillait à 260°. Le même chimiste propose la formule $C^{56}H^{96}O$ pour la portion résiduaire de l'essence.

(1) *Archives d. Pharm.*, 1904, pp. 362 et 400.

MM. Tschirch et Bergmann (1) ont retiré de la myrrhe (*Myrrha electa* du commerce) 6 à 7 % d'essence. A cet effet, ils ont épuisé la solution éthérée de la myrrhe par une solution de potasse à 1 %, puis, après avoir chassé l'éther, ils ont distillé le résidu à la vapeur d'eau. L'essence obtenue était jaune foncé, passablement épaisse ; elle avait une densité de 1,046 et se résinifiait facilement. Exposée à la lumière, l'essence se colore rapidement en brun. Traité avec 1 % de potasse caustique, le résidu de la distillation à la vapeur d'eau a fourni encore 1,5 % d'une essence secondaire. Les auteurs ont reconnu comme parties constituantes de la myrrhe : l'α et et le β hérabo-myrrholol, l'α et le β hérabo-myrrhol, l'héraborésène, des gommes et un enzyme.

ESSENCE D'OPOPONAX

L'essence d'opoponax du commerce est extraite par distillation de la résine de *Balsamodendron Kafal* Kunth, qui en rend de 5 à 10 %. Cette essence a une densité qui varie de 0,860 à 0,910 et un pouvoir rotatoire également très variable. Une essence distillée par Schimmel et Cie (2) avait les constantes suivantes : densité à 15° 0,895 ; α_D — 12°,35 ; indice de saponification 14,5 ; insoluble dans 1 volume d'alcool à 90 % ; soluble dans 8 volumes d'alcool à 90° (la solution n'est pas absolument claire). L'hydrocarbure de l'essence d'opoponax serait un sesquiterpène à trois doubles liaisons.

La résine d'opoponax vrai est difficile à se procurer ; on admet qu'elle est extraite de *Ferula opoponax* L. (*Opoponax Chironium* Koch).

Les résines de différentes espèces de Bowellia fournissent également 3 à 8 % d'essence. Celle-ci a une densité de

(1) *Archiv. d. Pharm.*, 1905, p. 641. — SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1906.
(2) SCHIMMEL, *Bulletin*, oct. 1904.

0,875 — 0,885 et un pouvoir rotatoire d'environ — 10° ; elle se compose en majeure partie de terpènes, parmi lesquels on a identifié le pinène, le phellandrène et le dipentène.

Famille des Géraniacées

ESSENCE DE GÉRANIUM

La véritable essence de géranium est extraite de plusieurs espèces de pélargonium distillés à l'état frais, principalement du *Pelargonium odoratissimum*, du *Pelargonium capitatum* et du *Pelargonium roseum*. Toutefois, les plantes cultivées en vue de l'extraction de l'essence sont le plus souvent des variétés de ces espèces.

On trouve des cultures de géranium dans plusieurs parties de l'Algérie, notamment à Staoueli, à Castiglione, à Sahel, ainsi qu'aux environs d'Alger et de Constantine. La culture en est également très développée dans le midi de la France, en Espagne (principalement aux environs de Valence et dans la province d'Alméria), en Italie, en Corse, à la Réunion, à l'île Bourbon.

Les plantes sont récoltées lorsque les fleurs sont sur le point de s'épanouir et avant que les feuilles ne commencent à jaunir ; c'est à ce moment que les plantes contiennent le plus de parfum. L'essence est contenue dans les parties vertes de la plante, les pétales colorés sont pour ainsi dire inodores. Cependant, on distille la plante entière, en y ajoutant parfois des pétales de roses. Il faut 700 à 1 000 kilogrammes de feuilles pour obtenir 1 kilogramme d'essence. Les feuilles sortant de la distillation sont employées comme engrais.

L'essence de géranium est un liquide d'un parfum suave et d'une densité comprise entre 0,890 et 0,906. Son pouvoir rotatoire est de 6° à 16° (Cette essence ne doit pas être confondue avec l'essence dite de géranium d'Inde, qui est le produit d'une graminée (*voir plus haut*).L'essence de géra-

nium pure est soluble dans trois fois son volume d'alcool à 70 %. Son principal constituant est le géraniol, mais elle renferme aussi du citronnellol et du linalol. Outre ces alcools à l'état libre, on y trouve de la menthone, de l'acide tiglique, des acides gras, une paraffine fondant à 63°, de l'alcool amylique, du pinène et du phellandrène (1). Sa teneur en géraniol libre (et en citronnellol calculé en géraniol) est d'environ 60 % ; elle en contient en outre 15 à 25 % combinés sous forme d'éthers.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus par Schimmel et Cie pour un certain nombre d'essences authentiques :

	Densité	Pouvoir rotatoire	Ethers (1) 0/0	Géraniol total 0/0
Essence de la Réunion .	0,890	— 9°15′	31,3	84,3
» »	0,891	— 9°	31,1	84,6
» »	0,893	— 8°32′	33,3	84,9
» »	0,891	— 8°8	32,5	80
» »	0,891	— 8°57′	34,1	79,3
» d'Afrique . .	0,898	— 8°45′	29,1	82,1
» d'Espagne . .	0,898	— 8°12′	23,7	85,5
» d'Allemagne .	0,906	— 16°	27,9	74,1

(1) Calculés en tiglate de géranyle.

Schimmel et Cie donnent les limites suivantes pour les différentes essences :

	Densité	Pouvoir rotatoire
Essence d'Algérie	0,892 à 0,900	— 6°30′ à — 10°
» d'Allemagne. . .	0,906	— 16°
» de France. . . .	0,897 à 0,905	— 7°30′ à — 9°3…
» de la Réunion . .	0,889 à 0,893	— 8° à — 11°

(1) Flateau et Labbé, V. *Bull. Soc. chim.*, 1898, p. 788. — Schimmel, *Bulletin*, avril 1904.

L'essence d'Algérie est la moins riche en éthers ; elle en contient de 19 à 29 % calculés en tiglate de géranyle, tandis que celles des autres pays en contiennent de 25 à 35 %.

MM. Umney et Bennett (1) ont examiné une essence de géranium provenant de la Sicile. Ce produit, qui avait une odeur particulièrement agréable, provenait de plantes qui avaient végété en terrain sec. Rendement 0,07 %. Les premiers 80 % du distillat avaient une densité de 0,894 à 15° et un pouvoir rotatoire de — 11° ; ils contenaient 35,6 % d'éther (tiglate de géranyle) ; 71,9 % de géraniol total. L'essence était soluble dans 2 volumes d'alcool à 80 %, insoluble dans l'alcool à 70 %. Comme on le voit, la teneur en éther est plus élevée que dans les essences françaises ou algériennes et atteint presque la teneur la plus élevée qu'on ait observée dans l'essence de géranium de la Réunion.

MM. Jeancard et Satie (2) ont établi des expériences comparatives pour se rendre compte de l'influence des conditions atmosphériques sur la constitution de l'essence de géranium (*Pelargonium odoratissimum*). Il en résulte que les nuits froides abaissent la teneur en alcools sans que cette diminution soit compensée par une formation plus intense d'éthers comme c'est le cas pour les essences de néroli et de petit grain. Cela équivaut à une diminution d'essence dans les feuilles. Il ressort également que la teneur en alcools terpéniques, géraniol et citronnellol, varie ; et, en fait, la proportion de géraniol diminue par rapport à la densité, tandis que la teneur en citronenellol augmente. Les constantes physiques ne subissent que de faibles modifications.

L'essence de géranium est souvent falsifiée avec des huiles grasses et de l'essence de térébenthine ; mais ces

(1) *Pharmaceutical journ.*, 1905, p. 860. — SCHIMMEL, *Bulletin*, avril, 1906.

(2) *Bull. soc. chim.*, 1904, p. 43. — SCHIMMEL, *Bulletin*, avril 1904.

fraudes sont facilement décelées par la diminution de la solubilité de l'essence et par les modifications qu'elles apportent à ses autres caractères. De plus, les huiles grasses laissent un résidu à l'évaporation.

L'essence de géranium a une odeur exquise et est très employée dans certaines compositions de parfums.

ESSENCE DE CAPUCINES

Les tiges, feuilles et graines de la capucine (*Tropæolum majus*), si répandue dans nos jardins pour ses belles fleurs jaunes ou rouges, contiennent environ 0,04 °/₀ d'une huile volatile douée d'une odeur forte quand on distille la plante fraîche par la vapeur d'eau. L'alambic doit être bien étamé à l'intérieur, à cause du soufre contenu dans l'essence. Hoffmann a étudié cette essence en 1874 ; il avait probablement distillé la plante sans l'avoir écrasée. Il a trouvé dans l'essence du cynanure de benzyle. Gadamer (*Arch. Pharm.*, 1899, p. 237) a distillé la capucine avec de la vapeur après l'avoir bien hachée, et a séparé par l'éther la petite quantité d'essence que lui avait fournie la distillation. Il y a trouvé 86 °/₀ de thiocarbimide de benzyle. Il considère que ce fait est dû à la présence dans la plante d'un enzyme qui décompose le glucoside qu'elle contient, et donne naissance au corps ci-dessus. Il émet l'idée que si l'on n'écrase pas la plante, l'enzyme est détruit avant de pouvoir décomposer le glucoside qui est réparti dans toutes les cellules, et que le cyanure de benzyle obtenu par Hoffmann provenait de la décomposition du glucoside par la distillation.

Famille des Méliacées

ESSENCE DE CEDRELA

Un des bois les plus employés à la Jamaïque est celui du *Cedrela odorata*, arbre forestier qui atteint des dimensions

énormes, originaire des petites Antilles et de la Barbade. Le bois de cedrela dégage une odeur agréable de cèdre ; aussi le désigne-t-on souvent sous les noms de « bois de cèdre de la Jamaïque ou de Honduras ». Il sert à confectionner la plupart des boîtes à cigares ; il rend de 0,5 à 1 % d'une essence de couleur bleu clair, ayant une densité de 0,935 et un pouvoir rotatoire inférieur à — 1°. Les essences de bois de cèdre de La Plata et de Punta Arenas (Costa Rica), dont nous avons parlé en décrivant l'essence véritable de bois de cèdre, sont probablement extraites d'arbres de la famille des Méliacées, très voisins du *Cedrela odorata*. L'essence de La Plata est bleu clair, d'une densité de 0,928 et dénuée de rotation optique. Celle de Punta Arenas est jaune ; sa densité est de 0,915 et son pouvoir rotatoire de — 6°. Elle se compose principalement de cadinène.

Famille des Crucifères

MOUTARDE (ESSENCE DE)

Extraite des graines de moutarde noire (*sinapis nigra* L.) qui contient, outre une huile grasse, un glucoside, le myronate de potasse et un ferment, la myrosine. Ces deux corps agissent l'un sur l'autre en présence d'eau et donnent naissance à l'essence de moutarde d'après l'équation suivante :

$$C^{10}H^{18}OKAzO^{10}S^{2} = C^{6}H^{12}O^{6} + SO^{4}KH + C^{3}H^{5} - Az - C - S$$

Myronate de potassium = Glucose + essence de moutarde.

Le produit caractéristique de la réaction est donc de l'isothiocyanate d'allyle (thiocarbimide d'allyle). Il se forme aussi une petite quantité de thiocyanate normal d'allyle, en même temps que des traces de cyanure d'allyle et de sulfure de carbone.

A cet effet, on extrait d'abord l'huile grasse de la mou-

tarde par expression, on émiette les tourteaux en résultant et on les délaye dans 4 à 6 parties d'eau tiède. L'eau ne doit pas être à une température supérieure à 50°, la myrosine se coagulant aux températures supérieures à la manière de l'albumine et perdant, par suite, son activité.

On abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures, puis on distille à la vapeur directe, la distillation à feu nu étant très difficile à conduire, eu égard à la nature pâteuse du mélange.

Comme l'eau de condensation du produit contient toujours des proportions importantes d'essence de moutarde en dissolution, on l'emploie pour empâter les tourteaux dans une opération suivante ; pour activer la fermentation, on ajoute souvent au mélange un peu de farine de moutarde blanche qui renferme une importante proportion de myrosine. Enfin, dans la distillation, le vase florentin doit être relié hermétiquement avec l'orifice du serpentin, tandis que du bec du vase part un tube qui conduit hors de l'usine les vapeurs non condensées, qui sont très irritantes pour la vue et rendraient presque impossible l'accès de l'appareil.

Le rendement en essence de moutarde noire de Hollande (*Brassica nigra*) est, d'après Schimmel, de 0,90 °/₀, et pour le *Sinapis juncea* L (moutarde de Russie), de 0,52 °/₀. L'essence se sépare difficilement de l'eau, il est donc nécessaire de faire passer la solution dans un entonnoir de séparation, et de filtrer sur papier.

L'essence de moutarde constitue un liquide incolore, très mobile, qui jaunit insensiblement pendant la conservation. Elle possède une saveur âcre et une odeur extrêmement pénétrante qui excite le larmoiement ; sa densité varie de 1,015 à 1,030 ; elle est optiquement inactive.

Comme elle est composée presque uniquement d'isothiocyanate d'allyle, et que ce dernier corps est facile à séparer artificiellement, on trouve sur le marché de l'essence artifi-

cielle de moutarde. Celle-ci est obtenue par distillation de l'iodure ou du bromure d'allyle avec une solution alcoolique de thiocyanate de potassium ; une modification moléculaire donne naissance au radical isothiocyanique. La réaction est la suivante :

$$CAz - SK + C^3H^5I = CS - Az - C^3H^5 + KI.$$

L'isothiocyanate d'allyle pur est un liquide d'une densité de 1,017 à 10°, bouillant à 151°. Mais l'essence artificielle se vend presque aussi cher que l'essence naturelle et son emploi n'est sanctionné par la Pharmacopée d'aucun pays.

On peut déterminer approximativement la teneur de l'essence de moutarde en isothiocyanate d'allyle, en en chauffant une quantité connue avec une solution alcoolique d'ammoniaque ; dans ces conditions, il se forme de l'allyl-thio-urée.

La Pharmacopée des Etats-Unis donne la méthode suivante pour l'analyse de cette essence. On agite dans un flacon 3 grammes d'essence et 3 grammes d'alcool avec 6 grammes d'une solution d'ammoniaque à 10 °/₀. Ce mélange doit s'éclaircir après un repos de quelques heures à froid, ou après un court laps de temps si on le chauffe à 50°, et déposer des cristaux d'allylthio-urée

$$CS \begin{cases} AzH - C^3H^5 \\ AzH^2 \end{cases}$$

Pour déterminer la proportion de ce corps, on décante la liqueur mère et on l'évapore lentement au bain-marie dans une capsule tarée, en ajoutant de la liqueur à mesure que l'odeur d'ammoniaque disparaît. On ajoute ensuite les cristaux du flacon à ceux de la capsule, on rince le flacon avec un peu d'alcool, et on chauffe la capsule au bain-marie jusqu'à poids constant. Trois grammes d'essence

doivent donner de 3 gr. 25 à 3 gr. 5 de thiosinamine, fondant à 70° (d'après la Pharmacopée des Etats-Unis). En réalité, ce composé, quand il est pur, fond à 74°; il faut donc que le point de fusion soit compris entre 70° et 74°. 116 parties de thiosinamine correspondent à 99 parties d'isothiocyanate d'allyle.

La méthode d'analyse employée par Schimmel et Cie correspond à celle recommandée par Fischer et Hartwich dans le commentaire de la Pharmacopée allemande. Nous croyons utile de la reproduire [1].

A peu près 5 grammes d'une solution de 1 gramme d'essence de moutarde dans 49 grammes d'alcool sont mis dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, et additionnés de 50 centimètres cubes d'une solution décinormale de nitrate d'argent et 10 centimètres cubes d'ammoniaque aqueuse (d 15° 0,960). On bouche le flacon et on l'abandonne à lui-même pendant 24 heures, en ayant soin de l'agiter fréquemment et de le protéger contre la lumière. On le place ensuite pendant une demi-heure dans de l'eau à 80° [2], toujours en agitant fréquemment, puis on lui laisse prendre la température ordinaire et on complète jusqu'au trait avec de l'eau, on agite et on filtre. 50 centimètres cubes du filtrat, après addition de 6 centimètres cubes d'acide nitrique (d_{15}. 1,153) et d'un peu de solution d'alun ferrique, sont titrés avec une solution de sulfocyanure d'ammonium décinormale jusqu'à ce que la couleur passe du blanc au rouge. Pour savoir la quantité totale de solution d'argent entrée en réaction, on double le nombre de centimètres cubes employés de la solution de sulfocyanure d'ammonium et on le soustrait de 50. Le pourcentage de

(1) Schimmel. *Bulletin.* Avril 1906.

(2) Il est vrai que, d'après M. Fischer, la décomposition n'est pas tout à fait complète au bout de ce temps, mais Schimmel et Cie s'abstiennent volontairement d'une chauffe trop prolongée pour éviter autant que possible d'entraîner dans le dosage les impuretés difficilement décomposables.

l'essence de moutarde en isosulfocyanate d'allyle est donné par la formule suivante :

$$\% \text{ CSAz} - C^3H^5 = \frac{a.24,7875}{b}$$

a = centimètres cubes de la solution décinormale de nitrate d'argent employés.

b = solution alcoolique d'essence employée, en grammes.

Les dosages effectués de cette manière par Schimmel et Cie indiquent dans l'essence naturelle une teneur d'environ 94 % d'isosulfocyanate d'allyle, et d'à peu près 98 % dans l'essence artificielle. La graine de moutarde blanche, provenant du *Sinapis alba*, contient un glucoside, la sinalbine, $C^{30}H^{44}Az^2S^2O^{16}$ qui, par une décomposition semblable à celle du glucoside de la moutarde noire, donne de la glucose, du sulfate de sinapine, et une huile d'odeur fétide, l'acrimylthiocarbimide (p-isothiocyanate de p-hydroxybenzyle). La réaction est représentée par la formule :

$$C^{30}H^{24}Az^2S^2O^{16} = C^6H^{12}O^6 + C^{16}H^{23}AzO^5 - H^2SO^4 + C^7H^7O - AzCS.$$

L'isothiocyanate d'acrimyle, ou « essence de moutarde blanche », est un liquide huileux et jaunâtre, d'une odeur âcre et d'une saveur désagréable et brûlante. On le prépare synthétiquement en traitant la p-hydroxybenzylamine par le sulfure de carbone, et le composé résultant par le chlorure de mercure.

ESSENCE DE COCHLÉARIA

Extraite par distillation des tiges fleuries de *Cochlearia officinalis*, dont le rendement est très faible. Cette essence a une densité de 0,940 à 0,955, et un pouvoir rotatoire d'environ + 50°. Hofman a montré, il y a bien des années,

que son principal constituant est l'isothiocyanate de l'alcool butylique secondaire, ayant pour formule :

$$CS - AzCH\begin{cases}C^2H^5\\CH^3.\end{cases}$$

Gadamer (*Arch. Pharm.*, 1899, p. 237) a établi que si la plante fleurie est hachée et séchée, elle fournit un rendement beaucoup plus élevé. De 28 kilogrammes de tiges ainsi traitées il a tiré 66 grammes d'essence. Celle-ci bouillait entre 150 et 162° et se composait pour la plus grande partie de l'isothiocyanate de l'alcool butylique secondaire.

Gadamer a déterminé la proportion d'isothiocyanate en dissolvant dans l'alcool une quantité pesée d'essence, en y ajoutant un excès d'une solution décinormale de nitrate d'argent, laissant reposer le mélange pendant vingt-quatre heures dans un flacon bien bouché, filtrant pour se débarrasser du précipité de sulfure d'argent, et titrant l'excès d'argent par une solution de thiocyanate d'ammonium. Les fractions de l'essence à points d'ébullition élevés (156° à 162°) avaient un poids spécifique plus faible et un pouvoir rotatoire plus élevé que les premières fractions. Elles contenaient peut-être un peu de limonène.

Pour s'assurer si l'essence est pure, on en chauffe une certaine quantité pendant quelques heures au bain-marie. sous un réfrigérant à reflux, après addition de 1 °/₀ de son poids d'ammoniaque ; puis on évapore à siccité. Ensuite on épuise la masse par l'alcool, on filtre le liquide et on l'évapore dans un verre de montre ; les cristaux impurs ainsi obtenus, et qui sont formés de la sulfo-urée de l'alcool butylique secondaire, fondent entre 125° et 135°. A l'état pur, la sulfo-urée de l'alcool butylique secondaire fond entre 136° et 137°. Il existe une essence de cochléaria artificielle, mais elle semble être constituée par de l'isothiocyanate d'isobutyle. La thiocarbimide cristallisée que

donne ce dernier corps fond à 93°,5. On peut déceler les substances ordinairement employées à la falsification de l'essence de cochléaria en déterminant le point de fusion des thiocarbimides qu'elles fournissent. Ces points de fusion sont les suivants (thio-urées) :

Thiocarbimide d'allyle (essence de moutarde) . . .	72° à 74°
Thiocarbimide de l'alcool butylique normal . . .	79°
Thiocarbimide de l'alcool isobutylique	93°,5
Thiocarbimide de l'acool butylique tertiaire. . . .	165°

ESSENCE DE RAIFORT

Le *Cochlearia Armoracia* donne, en proportion très faible, une essence qui contient de l'isothiocyanate d'allyle (essence de moutarde).

Famille des Cistinées

ESSENCE DE LADANUM

Schimmel et Cie ont distillé du ladanum vieux, résine exsudant du *Cistus creticus*, et en ont tiré 0,9 °/₀ d'huile essentielle. Le *Cistus creticus* (ciste de Crète) pousse dans les terrains rocheux en Macédoine, en Thrace, en Grèce, et dans les îles de Crète, de Rhodes, de Sicile et de Chypre. Sa place dans la classification botanique n'est pas bien établie ; quelques-uns le regardent comme une simple variété de *Cistus villosus* (Linn,). A Chypre, la plus grande partie du ladanum (*labdanum*) recueilli est enlevée par les bergers aux toisons des moutons ; en effet, cette résine rend si gluantes les feuilles du ciste qu'elles s'attachent à la laine des moutons en pâture. L'essence obtenue par Schimmel et Cie avait un poids spécifique de 1,011 et une fine odeur d'ambre gris ; après quelques mois, il s'y est déposé, dans la proportion de 25 °/₀, des cristaux qui n'ont pas encore été étudiés à fond. Cette essence semble avoir été connue

au XVIe siècle, car il en est fait mention dans le *Gross Destillirbuch* de Ryff, publié en 1542. On a aussi obtenu une essence par la distillation des feuilles du *Cistus ladaniferus*, plante de la même famille, qui est probablement originaire du Portugal, et qui est très commune en Espagne. Cette essence a un poids spécifique de 0,925.

Schimmel et Cie (*Bulletin*, oct. 1903) ont soumis à la distillation les feuilles de deux espèces de cistus et en ont obtenu des essences d'un parfum très agréable, analogue à celui de l'ambre.

Le *Cistus monspeliensis* a donné un rendement de 0,015 % de couleur jaune brun. L'essence avait une densité de 0,9786 à 15° ; un pouvoir rotatoire de + 1°,40 ; un indice d'acide de 15,7 et un indice d'éther de 31,51. Entre 20° et 25° elle séparait une paraffine fondant à 64°.

Le *Cistus salviifolius* a donné 0,094 % de rendement. L'essence était jaune verdâtre ; elle avait une densité de 0,9736 à 15° ; un pouvoir rotatoire de + 17°20 ; un indice d'acide 16,86 ; un indice d'éther 22,73. Comme la précédente, elle sépare une paraffine.

Famille des Magnoliacées

ESSENCE DE FLEURS DE CHAMPACA

Il ne faut pas confondre l'essence dite de bois de champaca, connue généralement sous le nom d'essence de bois de gaïac, avec la véritable essence de champaca. Ces deux essences proviennent de plantes toutes différentes. La véritable essence de champaca provient de la distillation des fleurs du *Michelia Champaca*, plante qui est cultivée aux Indes, et qui pousse également à l'état sauvage dans les forêts de l'Himalaya, dans le Népaul et le Kumaon et à l'est de ces provinces, ainsi que dans les États de Nilghiris et de Travancore, à Java et aux Philippines. Les fleurs, qui

ont une odeur exquise, ressemblent assez à un narcisse double. L'huile essentielle obtenue par la distillation de ces fleurs est connue aux Indes sous le nom de *Pand* ou de *Champa-ka-utter*. L'essence est désignée sous le nom d'*essence de champaca jaune*, tandis que celle qui provient du *Michelia longifolia* porte celui d'*essence de champaca blanc*. On a examiné une essence de champaca jaune distillée à Java ; c'était une huile jaune pâle, de consistance fluide, dont l'odeur ressemblait assez à celle de l'essence d'iris. Elle avait une densité de 0,914, et un pouvoir rotatoire de — 13°14'. Une essence de champaca blanc de la même source avait une densité de 0,883 et un pouvoir rotatoire de — 12°50'. Son odeur rappelait celle du basilic. D'après Schimmel et C[ie], la densité de l'essence de *Michelia champaca* varie entre 0,907 et 0,940, et son pouvoir rotatoire entre — 12° 18' et — 55°. Un échantillon examiné par ces chimistes a donné les constantes suivantes : Densité à 15° 0,8861 ; α_D — 11°,10 ; indice d'acidité 10,0 ; indice d'éther 21,6 ; indice d'éther après acétylation 150,1 ; soluble dans 2 volumes d'alcool à 70°, le mélange avec 4 volumes et plus se trouble fortement ; soluble dans 1 volume et plus d'alcool à 80°, le mélange avec plus de 7 volumes est opalescent (dépôt de paraffine). L'essence est de couleur brun clair et offre une très légère fluorescence bleuâtre, surtout en solution alcoolique, qui est due probablement à la présence d'éther anthranilique. Comme alcools, l'essence paraît renfermer du linalol ; ce point n'a pu être éclairci faute de matière en quantité suffisante.

ESSENCE D'ÉCORCE DE DRIMYS WINTERI

L'écorce de *Drimys Winteri* donne de 0,5 à 1 °/₀ d'essence. Cette plante a été découverte par le capitaine Winter près du détroit de Magellan ; on la trouve dans différents

pays entre le Mexique et le Cap Horn. L'essence, qui a été étudiée par Avata et Canzoneri, a une densité d'environ 0,945. Elle est formée d'un mélange de différents corps, d'où ces chimistes disent avoir retiré un sesquiterpène. Ce sesquiterpène distillait entre 260° et 265°, et avait un poids spécifique de 0,9344 et un pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 11°2'$. Ils l'ont appelé winterène, mais son identité chimique ne peut pas être considérée comme établie.

L'écorce de paracoto fournit 1,5 °/₀ d'huile essentielle. Quelques personnes croient que cette écorce est celle du *Drimys Winteri*, mais son origine botanique n'est pas encore connue de façon certaine. D'après Wallach et Reindorff, l'essence de paracoto contient un sesquiterpène, le cadinène, et du méthyleugénol. Elle a un poids spécifique d'environ 1,02, et un pouvoir rotatoire de + 5° 40'. Elle est entièrement soluble dans 5 volumes d'alcool à 70 °/₀.

Famille des Résédacées

ESSENCE DE RÉSÉDA

Les fleurs fraîches du réséda, *Reseda odorata* L., donnent environ 0,002 °/₀, c'est-à-dire des traces, d'une huile essentielle douée d'une odeur extrêmement puissante. Cette essence est demi-solide à la température ordinaire ; son étude chimique est encore à faire, ce qui tient à sa très grande rareté. Dans le commerce, au lieu d'essence, on trouve généralement un extrait de fleurs. Les racines de cette plante fournissent également de 0,1 à 0,4 °/₀ d'une essence dont l'odeur désagréable rappelle celle des radis. Cette essence contient de la phényléthylthiocarbimide, $C^2H^4(C^6H^5)AzSC$. Elle est constituée par un liquide d'un poids spécifique de 1,01 à 1,09 et d'un pouvoir rotatoire d'environ + 1° à + 2°.

Famille des Turnéracées

ESSENCE DE DAMIANA

Les feuilles des différentes espèces du *Turnera* (principalement du *Turnera diffusa* et du *Turnera aphrodisiaca*) donnent environ 1 °/₀ d'essence à la distillation. Cette essence a une densité de 0,940 à 0,990, et un pouvoir rotatoire de — 23° à — 25°. Elle contient une proportion considérable d'éthers, dont la saponification exige entre 4 et 5 °/₀ de KOH, et dépose, par le refroidissement, un corps cristallin qui est probablement une paraffine. Elle n'a pas d'applications.

Famille des Clusiacées

ESSENCE D'ÉCORCE DE CANNELLE BLANCHE

L'écorce de la *Canella alba* donne de 0,75 à 1 °/₀ d'huile essentielle. Dans la droguerie, cette écorce est souvent désignée sous le nom de « cannelle sauvage » ; l'arbre qui la fournit végète au sud de la Floride, aux îles Lucayes, à Cuba, à la Jamaïque, à la Martinique, à la Barbade, etc. L'arbre tout entier a une odeur très aromatique ; mais l'odeur réside surtout dans les fleurs, qui parfument tous les environs à une distance considérable, quoiqu'elles ne s'ouvrent que rarement. L'écorce de cannelle blanche est apportée en Europe sous forme de longs tubes, un peu plus gros que ceux de la cannelle ordinaire. La saveur de cette écorce tient à la fois de celle des clous de girofle et de celle de la cannelle ; elle est chaude, amère et aromatique. Dès 1843, Meyer et Reiche étudièrent l'essence de cannelle blanche, qu'ils avaient extraite de l'écorce dans la proportion de 0,94 °/₀ ; ils déclarèrent en avoir retiré quatre corps distincts. Le premier de ces corps était de l'eugénol, le second avait, d'après ces chimistes, d'étroites ressem-

blances avec le principal constituant de l'essence de cajeput, et les deux autres n'ont pas été étudiés à fond. Flückiger et Hanbury ont tiré de cette écorce 0,74 % d'une essence qui, d'après eux, se composait de deux parties d'un corps oxygéné et d'une partie d'un hydrocarbure ressemblant pour l'odeur à un mélange d'essences de menthe et de cajeput. Toutefois le seul corps bien défini dont la présence eût été reconnue jusqu'en 1890 était l'eugénol; cette année-là Schimmel et Cie montrèrent que le corps qui, d'après Meyer et Reiche, ressemblait au principal constituant de l'essence de cajeput, lui était absolument identique ; il est bien connu maintenant sous le nom de cinéol. Plus tard, Williams (*Pharm. Rundschau*, 1894, p. 183) a étudié l'essence de cannelle blanche, et y a identifié le pinène et le caryophyllène. Sa densité est comprise entre 0,920 et 0,935, et son pouvoir rotatoire entre + 1° et + 3°.

Famille des Diptérocarpées

ESSENCE DE BAUME DE GURJUN

Le baume de gurjun provient de plusieurs espèces de *Dipterocaptus*. C'est une oléorésine qu'on emploie parfois pour falsifier le baume de Copahu.

Distillée avec de l'eau, cette oléorésine donne de 40 à 70 % d'une huile essentielle dont la densité est de 0,920 à 0,930, et le pouvoir rotatoire de — 35° à — 106°. Cette essence contient un sesquiterpène (qui est peut-être du caryophyllène?) ; ses propriétés chimiques demandent à être étudiées de plus près.

Par suite de son emploi dans l'industrie et dans la médecine, le baume de Gurjun prend une importance de plus en plus grande dans le commerce. L'extraction de ce baume se fait de la manière suivante [1] : on perce le tronc de l'arbre au printemps

[1] *Journal de la parfumerie et de la savonnerie française*, 1905, p. 2.

sous un angle de 45°, puis on creuse autour du trou une large excavation dans laquelle on place les ustensiles destinés à recueillir le baume. Pour provoquer l'écoulement de l'huile, on place au fond de l'entaille quelques charbons ardents au commencement de l'extraction. Le baume s'écoule pendant 6 mois environ ; la meilleure partie est celle que l'on recolte pendant la saison sèche. Certains arbres peuvent fournir exceptionnellement 200 litres et plus de baume par an ; la moyenne est de 80 litres.

Suivant l'espèce de *Dipterocarpus* dont provient le baume, sa couleur varie du jaune clair au brun foncé ; vu par transparence, le baume est clair et plus ou moins rouge ; en lumière incidente il paraît gris verdâtre et opaque. L'odeur rappelle celle du baume de Copahu, mais elle est plus faible ; le goût est amer sans âcreté.

Famille des Ternstroemiacées

ESSENCE DE THÉ

D'après Müller, les feuilles de thé donnent de 0,6 à 1 °/₀ d'huile essentielle. Il semble à peu près certain qu'un aussi fort rendement n'a pu être obtenu qu'avec du thé parfumé artificiellement. Le Dr Van Romburgh a extrait environ 0,006 °/₀ d'essence d'un thé naturel; il a constaté que le principal produit de la distillation des feuilles est de l'alcool méthylique. Schimmel et Cie ont étudié des échantillons provenant du traitement de feuilles partiellement fermentées, et ils émettent l'idée que cette essence est peut-être un produit de la fermentation. Deux échantillons avaient respectivement 0,866 et 0,8537 pour poids spécifiques, et ne possédaient qu'un faible pouvoir rotatoire. Le principal constituant était de l'alcool méthylique ; il y avait peut-être aussi un peu d'acétone (ils ont trouvé ces corps dans le produit de distillation, et non dans l'essence même). Dans l'essence, ils ont découvert du salicylate de méthyle et un corps ayant pour formule $C^6H^{12}O$, et paraissant avoir les propriétés d'un alcool ; en tous cas, ce dernier corps a formé des composés avec les acides acétique et benzoïque.

Famille des Malvacées

ESSENCE D'AMBRETTE

L'ambrette (*Hibiscus abelmoschus*, *Abelmoschus moschatus*) est originaire d'Egypte et d'Arabie. On la cultive aux Antilles. C'est une plante annuelle qui, dans un bon sol, atteint à peu près 2 mètres de hauteur. Elle n'est pas exigeante au point de vue de la qualité du terrain ; elle prospère le mieux dans les sols argilo-siliceux. Ses graines fournissent de 0,1 à 0,3 °/₀ d'une huile essentielle douée d'une odeur fine, et connue sous le nom d'essence d'ambrette ou d'essence de graines de musc ; sa densité est de 0,900 à 0,905, et son pouvoir rotatoire de 0° à + 1°. Elle est demi-solide à la température ordinaire, et contient probablement de l'acide palmitique. Cependant un échantillon d'essence distillée à Java était liquide à la température ordinaire, et une essence française d'une densité de 0,908 ne s'est pas solidifiée à — 10°. L'essence d'ambrette demande à être étudiée.

Famille des Renonculacées

ESSENCE DE NIELLE

Les semences du *Nigella damascena* donnent 0,5 °/₀ d'une huile essentielle dont le poids spécifique est de 0,906. Cette essence est fluorescente et possède une odeur qui ressemble à celle des fraises. Schimmel et Cie ont aussi extrait par distillation une essence des semences du *Nigella sativa*, qui leur a donné 0,46 °/₀ d'une essence non fluorescente, dont le poids spécifique était de 0,875 et le pouvoir rotatoire de + 1° 26'. Elle distillait entre 170° et 260°, et avait une odeur désagréable, qui ne ressemblait aucunement à celle de l'essence extraite du *Nigella damascena*.

Famille des Anonacées

ESSENCE DE CANANGA

L'essence de cananga ou d'*Ylang-Ylang* (« fleur des fleurs ») est le produit de la distillation des fleurs du *Cananga odorata*, arbre originaire d'Ava et de Tenasserim, qui est très répandu et dont la culture est très développée dans toute l'Asie méridionale, notamment au Siam, ainsi qu'à Java. C'est à l'état sauvage que cet arbre atteint sa plus grande hauteur, mais ses fleurs sont alors, dit-on, presque dépourvues de parfum. C'est dans les îles Philippines que sa culture est le mieux comprise, et l'essence de la qualité la plus fine est distillée à Manille, où cette industrie est conduite d'une façon scientifique. On exporte également beaucoup d'essence de Java et des îles voisines, mais elle est loin d'avoir une odeur aussi fine que celle des Indes. Il est difficile de dire dans quelle mesure cette infériorité est due aux conditions climatériques et dans quelle mesure aux procédés moins scientifiques employés pour la distillation. Il semble à peu près hors de doute que c'est le même arbre qui est cultivé dans ces différents pays.

Propriétés physiques et chimiques. — L'essence de cananga a une densité de 0,920 à 0,950 (essence des Indes) ou de 0,910 à 0,940 (essence de Java). Son pouvoir rotatoire est compris entre — 40° et — 45° (essence des Indes) ou entre — 20° et — 55° (essence de Java). Cette essence est soluble dans 1/2 à 2 volumes d'alcool à 95 %, et se trouble quand on dépasse cette proportion d'alcool, mais sans laisser déposer de globules huileux. Distillée à la vapeur d'eau, elle laisse un résidu de 5 % ; si le résidu trouvé est supérieur à ce chiffre, le surplus est en général constitué par une huile grasse, substance qui sert couramment à frauder l'essence d'ylang-ylang. Lorsque sa solubilité dans l'alcool est inférieure à celle qui vient d'être indiquée, on peut également

en conclure à l'addition d'une huile grasse. La première étude qui ait été faite sur cette essence est due à Gal (*Comptes-Rendus*, 1873, 16 juin), qui y a décelé de l'acide benzoïque sous forme d'éthers. Convert (*Arch. de Pharm.*, 1881, p. 218) a confirmé la présence dans cette essence d'éthers benzoïques ; il y a découvert, en outre, de l'acide acétique sous forme d'éthers. Reychler (*Bull. Soc. Chim.*, 1894, pp. 407, 583, 1045) a montré depuis qu'elle contient du linalol et peut-être du géraniol, en même temps qu'un sesquiterpène, le cadinène. Il y a aussi démontré la présence du pinène, du paraméthylcrésol et d'un corps cristallin fondant à 138°, et qui est probablement un alcool sesquiterpénique. En somme, outre les corps qui n'ont pas encore été identifiés, elle contient : du pinène, du linalol, du géraniol, des éthers benzoïque et acétique, du cadinène, du paraméthylcrésol et le corps cristallin mentionné ci-dessus. On y a probablement identifié d'autres composés encore, car on trouve sur le marché une essence synthétique qui ressemble beaucoup à l'essence naturelle, mais les personnes qui ont découvert ces composés préfèrent ne pas les faire connaître. L'essence des Indes paraît contenir plus de constituants à points d'ébullition peu élevés et d'éthers, mais moins de sesquiterpène que l'essence de Java.

Cette essence trouve un débouché considérable dans la parfumerie ; elle est d'un prix élevé, celle des Indes surtout. Il serait très désirable qu'on fît une étude approfondie des deux espèces d'essences.

Schimmel et Cie [1] ont analysé une essence de cananga obtenue par distillation des fleurs sèches et récentes d'arbres cultivés, qui leur a été envoyée par M. H. Willems, pharmacien à Bangkok. Cette essence avait une teinte jaune pâle et possédait, en outre, les propriétés suivantes : den-

(1) Schimmel, *Bulletin*, 1904, p. 20.

sité à 15° 0,9200; $\alpha_D = -51°,40$; indice d'acidité 1,82; indice d'éther 34,17. Elle était insoluble dans 10 volumes d'alcool à 90 %; mais, il suffisait d'employer 0,5 volume d'alcool à 95 % pour obtenir une solution claire, qui toutefois se troublait par une nouvelle addition d'alcool.

L'odeur de l'essence présentait une grande similitude avec celle de cananga ordinaire, mais elle manquait de finesse. D'après M. Willems, la vallée du Ménam paraît très bien convenir à la culture du cananga. Des essais faits dans cette voie, et qui se sont étendus également à d'autres espèces de cananga, fournissent un parfum de qualité plus fine au goût des Siamois; mais chez ces espèces, les fleurs sont moins abondantes.

L'essence de cananga est parfois falsifiée avec du beurre de coco et de la résine. Ces falsifications grossières sont assez faciles à déceler et nous n'y insisterons pas.

CHAPITRE X

—

ESSENCES DÉTERPÉNÉES

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Depuis quelques années, l'emploi des huiles essentielles concentrées a pris une grande extension. La première tentative dans ce sens fut faite par Haensel, de Pirna, qui, en 1876, introduisit dans le commerce « l'essence de carvi brevetée ». Dans la suite, le mot breveté, fut remplacé par celui de « déterpéné », et c'est sous ce nom que sont connues la plupart des essences concentrées du commerce.

Théoriquement, la question est très simple. Premièrement, les terpènes, quoique ayant des odeurs caractérisées, ne peuvent pas être considérés comme donnant aux différentes essences leur parfum spécifique. Ce parfum spécifique est presque toujours dù à un ou plusieurs corps oxygénés qui ont une densité et un point d'ébullition plus élevés, en même temps qu'un pouvoir rotatoire plus faible que le terpène qui les accompagne. En second lieu, bien que dans beaucoup de cas il semble que le principe odorant caractéristique d'une huile essentielle résulte de l'oxydation, soit directe soit indirecte, d'un terpène existant dans la plante, les conditions pendant le développement de la plante d'une part, et, d'autre part, après que l'essence en a été extraite et exposée aux influences atmosphériques, sont très différentes ; l'oxydation des terpènes dans l'essence, surtout en présence de la lumière et de l'humidité, est accompagnée d'une altération grave de cette essence. Si

l'on ajoute à cela que, parmi différents éléments d'une essence, les terpènes sont les moins solubles dans l'alcool, il apparaîtra clairement que la préparation d'essences déterpénées est justifiée tant au point de vue scientifique qu'au point de vue pratique. Les essences déterpénées contiennent, sous un plus petit volume, tout le parfum des essences naturelles, et se trouvent débarrassées d'éléments qui non seulement sont inutiles, mais encore susceptibles de produire des altérations ; de plus, elle sont généralement beaucoup plus solubles dans l'alcool dilué que les essences naturelles, propriété très précieuse dans beaucoup d'industries.

Il y a lieu cependant d'apporter quelques restrictions aux remarques ci-dessus. D'abord, toutes les essences ne peuvent pas être débarrassées de leurs terpènes ; ensuite, il y en a qui en contiennent si peu qu'il n'y a aucun avantage à faire cette élimination. Ce point sera développé plus loin.

Si les détails des procédés employés dans les différentes fabriques pour la production d'essences déterpénées présentent des différences, le principe sur lequel ils reposent est toujours le même. On se base sur ce fait que les terpènes bouillent à des températures plus basses que les constituants odorants oxygénés des essences. Mais, comme la chaleur altère presque toujours ces corps oxygénés, qui sont délicats, on distille les terpènes sous pression réduite. Plus la pression est faible, meilleure est l'essence, car les corps oxygénés sont d'autant moins sujets à s'altérer que la température est plus basse, ou, ce qui revient au même, que la pression est plus faible. Si les constituants oxygénés d'une essence sont assez délicats pour s'altérer par ce traitement, il n'y a pas lieu d'extraire les terpènes.

Après avoir éliminé les terpènes ou une quantité aussi grande que possible de terpènes par la distillation, on traite l'essence résiduaire de différentes façons, suivant les circonstances.

La qualification d'essence « déterpénée » ne doit être donnée qu'à une essence naturelle débarrassée de ses terpènes seulement. Cette remarque ne s'applique pas aux cas où l'essence naturelle contient, outre les terpènes, un élément indiscutablement inutile, comme les traces de stéaroptène que renferme l'essence de citron. Il y a lieu d'insister sur ce point, d'autant plus qu'on attribue généralement à un corps déterminé le parfum caractéristique de certaines essences, sans tenir compte de ce fait que des traces d'autres corps non encore identifiés et à peine dosables par les moyens dont on dispose, concourent le plus souvent à la formation de cette odeur.

Dès lors il ne faut pas donner le nom d'essence déterpénée au principal élément odorant d'une essence pris à part, soit qu'il ait été extrait de cette essence, soit qu'il provienne d'une autre source. Ces corps purs comme, par exemple, l'aldéhyde cinnamique, le citral, l'eugénol, le safrol, doivent être vendus sous leur véritable nom. Certains d'entre eux sont préférables aux essences déterpénées ; d'autres sont absolument impropres à les remplacer. Ce point sera traité avec plus de détails ci-dessous. Le terme d' « essence déterpénée » a été introduit par Haensel, qui lui donnait le sens indiqué ci-dessus ; il faut qu'il garde ce sens, bien que quelques fabricants persistent à désigner ainsi des produits artificiels. On trouve sur le marché de grandes quantités de terpènes, constituant le résidu de la fabrication des essences déterpénées. On les désigne habituellement sous leur véritable appellation, d'après l'essence d'où ils ont été tirés. Ainsi le terpène provenant de l'essence de carvi est vendu sous le nom de carvène, celui qui est tiré de l'essence de citron, sous celui de citrène, celui qu'on extrait de l'essence d'orange porte l'appellation d'aurantiène, bien que tous trois soient composés presque entièrement de limonène (dont la plus grande partie est du limonène droit). Souvent on donne à un terpène le nom plus élégant d' « essence lé-

gère » ; on trouve, par exemple, les désignations d' « essence légère de carvi », d' « essence légère de camphre », ou d' « essence légère de clous de girofle ». M. Parry a examiné plusieurs de ces produits, et a constaté qu'ils consistent presque entièrement — dans la proportion de 95 à 99 °/₀ — en terpènes ayant simplement gardé quelque chose du parfum de l'essence d'où ils sont tirés. On les vend surtout pour parfumer les savons à bon marché. Mais si le fabricant de savons faisait une étude comparative de savons parfumés avec des essences naturelles et avec des essences dites « légères », il verrait, par exemple, qu'un kilogramme de véritable essence de clous de girofle produit un bien meilleur résultat que 25 kilogrammes de l'essence légère correspondante, alors que la première ne coûte que trois ou quatre fois plus que la seconde. Outre cet usage, qui n'est qu'à demi légitime, quelques terpènes, surtout ceux qui proviennent des essences de citron et d'orange, en ont un autre, qui l'est un peu moins : ils servent à falsifier les essences d'où on les a extraits. La falsification de l'essence de citron, par exemple, au moyen du terpène extrait du citron, ou citrène, se pratique sur une grande échelle. C'est un fait certain que l'on fabrique tous les ans des milliers de kilogrammes de ce corps, et cependant on ne le trouve coté dans aucun prix-courant. M. Parry s'est efforcé d'éclaircir la question, il a puisé des renseignements à des sources absolument dignes de foi, et il affirme qu'une proportion très considérable du citrène ou terpène de citron produit retourne dans le commerce sous le nom d'essence de citron ; naturellement il est mélangé avec une certaine proportion d'essence naturelle.

Dans les notes qui suivent, nous ne parlerons que des essences déterpénées qui sont d'un usage général ; car les occasions d'examiner ces essences sont nécessairement limitées, et presque tous les chiffres ci-dessous sont ceux des analyses personnelles de M. Parry.

ESSENCE DÉTERPÉNÉE DE CITRON

L'essence déterpénée de citron est de beaucoup la plus employée de toutes les essences déterpénées ; elle trouve un débouché considérable dans la préparation des eaux gazeuses, etc., où il est très important d'employer un produit soluble dans une quantité minimum d'alcool. L'essence de citron déterpénée, quand elle est bien faite, ne contient pas de limonène, et ne retient que très peu du stéaroptène de l'essence naturelle. Ce dernier corps, qui ne peut servir en parfumerie non plus que comme aromate, se précipite en grande proportion quand on a débarrassé l'essence de son terpène par distillation. Il reste alors dans l'essence deux aldéhydes, le citral et le citronnellal, de l'acétate de géranyle et, dans certains cas, de l'acétate de linalyle ; elle renferme, en outre, de petites quantités de corps qui n'ont pas encore été identifiés, et qui lui donnent une suavité caractéristique. La véritable essence de citron déterpénée possède une densité de 0,894 à 0,897 ; elle est toujours lévogyre et son pouvoir rotatoire varie entre — 7° et — 9°. Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90 %, et dans 5 à 20 volumes d'alcool à 70 %. La solution de bisulfite de sodium en absorbe ordinairement de 55 à 70 %, ce qui indique une forte proportion de constituants aldéhydiques. La portion non absorbée a toujours une odeur agréable, elle contient de l'acétate de géranyle ; sa densité va de 0,898 à 0,905.

Outre la véritable essence de citron déterpénée, on trouve sur le marché une quantité énorme d'essence dite déterpénée, souvent aussi appelée essence concentrée. C'est ou de l'essence de citron ordinaire, déterpénée en partie seulement, qui a une faible densité et est fortement dextrogyre, ou de l'essence de citron à laquelle on a ajouté une certaine quantité de citral, ou encore dans quelques cas du citral presque pur. Mais comme le citral employé provient du

lemongrass, l'essence a généralement une odeur plus ou moins accentuée de verveine et est dépourvue des autres constituants oxygénés de l'essence de citron ; de sorte qu'elle n'est pas le moins du monde propre à remplacer l'essence véritable. Les chiffres suivants sont relatifs à plusieurs essences déterpénées provenant de différents fabricants :

	Densité	Pouvoir rotatoire
A	0,8963	— 7°21′
B	0,8966	— 8°53′
C	0,8966	+ 2° 8′
D	0,8707	+ 38°21′
E	0,8698	+ 42° 6′
F	0,8712	+ 41°21′
G	0,8836	+ 10°58′
H	0,9036	— 6°20′
J	0,8943	— 1°41′

Les échantillons A, B et C sont de très bonne fabrication ; le troisième échantillon semble toutefois avoir retenu un peu de terpènes. Les échantillons D, E, F, G contiennent des quantités considérables de terpènes, et les échantillons H et J, qui ont une odeur marquée de verveine, sont faits de citral provenant du lemon-grass.

Le terpène provenant du lemon-grass est un mélange de limonènes dextrogyre et lévogyre, avec prédominance marquée de limonène dextrogyre, et c'est ce mélange que l'on vend en si grandes quantités sous le nom de « citrène ». Sa densité est un peu plus faible que celle de l'essence dont il provient, et son pouvoir rotatoire un peu plus élevé.

ESSENCE D'ORANGE DÉTERPÉNÉE

On ne connaît pas aussi bien les constituants de l'essence d'orange, ni par conséquent, de l'essence d'orange

déterpénée, que ceux de l'essence de citron. Tout ce qu'on peut dire, c'est que le terpène éliminé de l'essence d'orange par la distillation, et qui est vendu sous le nom d'« aurantiène », est principalement du limonène droit, et que le résidu a une densité beaucoup plus considérable et un pouvoir optique plus faible que l'essence naturelle. Haensel donne les chiffres suivants pour deux essences déterpénées authentiques, l'une d'orange douce, l'autre d'orange amère.

	Densité	Pouvoir rotatoire
Orange douce. . .	0,8940	+ 9°,65
Orange amère. . .	0,8438	+ 5°,11

On ne sait pas si l'ensemble des constituants oxygénés est dextrogyre ou non ; mais ce qui est certain c'est que plus le pouvoir rotatoire est élevé, plus grande est la quantité des terpènes qui restent dans l'essence. M. Parry a trouvé dans le commerce des spécimens doués de pouvoirs rotatoires beaucoup plus élevés que ceux qui sont indiqués ci-dessus, et qui contenaient manifestement des terpènes.

ESSENCE DE CARVI DÉTERPÉNÉE

Comme l'essence de carvi ne contient que des traces de corps autres que le limonène et la carvone, il est clair que les propriétés de l'essence de carvi déterpénée doivent être très voisines de celles de la carvone pure. Cinq échantillons examinés par M. Parry avaient les caractères suivants :

	Densité	Pouvoir rotatoire	Distillés aux températures de :
A	0,9637	+ 58°,52′	223° à 224°
B	0,9648	+ 58°,30′	224° à 225°
C	0,9634	+ 58°, 2′	223° à 225°
D	—	+ 55°,34′	—
E	0,9619	+ 58°, 6′	—

Avec l'un de ces échantillons il a préparé le sulfhydrate $C^{10}H^{14}$ (OH) (SH) et l'oxyme $C^{10}H^{14}$ = AzOH.

Le premier de ces composés fondait à 184° et le second à 72°-73°, après une seule cristallisation. On attribue généralement à la carvone droite pure les caractères suivants :

Point d'ébullition	223°
Densité	0,9598 à 0°
Pouvoir rotatoire	+ 62°
Point de fusion du sulfhydrate.	187°
« « de l'oxime	72°

D'après les expériences faites par M. Parry sur la carvone la plus pure qu'il ait pu obtenir, la densité donnée ci-dessus est trop faible et le pouvoir rotatoire trop fort, et les chiffres indiqués pour les essences de carvi déterpénées représentent mieux que les précédents ces constantes de la carvone pure.

Le terpène éliminé par distillation est du limonène droit ; sa densité est d'environ 0,849, et son pouvoir rotatoire de + 102°. Il est vendu sous les noms de « carvène » ou d'« essence légère de carvi » ; il conserve des traces de carvone qui lui donnent une odeur faible mais caractéristique de carvi.

ESSENCE DE LAVANDE DÉTERPÉNÉE

Cette essence ne contient pas une très grande proportion de terpènes, de sorte que la différence entre l'essence déterpénée et l'essence ordinaire est loin d'être aussi grande que dans le cas des essences décrites ci-dessus. Des échantillons examinés par M. Parry avaient les caractères suivants :

	Densité	Pouvoir rotatoire
1	0,897	— 5°,15′
2	0,893	— 5°, 3′
3	0,894	— 3°,14′
4	0,904	— 3°,54′

La proportion des éthers, calculés en acétate de linalyle, varie de 30 à 40 %, et celle du linalol libre de 18 à 25 %. L'échantillon n° 4 possédait une odeur marquée de bergamote, qui avait probablement été renforcée avec de l'acétate de linalyle préparé artificiellement. La différence la plus caractéristique entre l'essence ordinaire et l'essence déterpénée est que la dernière est plus soluble dans l'alcool que la première.

On a trouvé les chiffres suivants pour des échantillons pris dans le commerce, et dans la pureté desquels l'auteur a la plus grande confiance, sauf pour le cas de l'échantillon d'essence de bergamote :

Essences déterpénées	Densité	Pouvoir rotatoire
Lemongrass	0,987	— 1°,10′
Bergamote (1)	0,9028	— 11°,15′
» (2)	0,8875	— 9°,14′
» (3)	0,8848	— 7°,56′
Limette (par expression) .	0,8959	— 8°,38′
» (par distillation). .	0,9202	— 2°,12′
Clous de girofle	1,0720	— 0°
Géranium	0,8959	— 1°,51′
Sassafras	1,086	+ 2°
Genièvre	0,9157	— 28°,44′
Piment.	1,0623	— 0°,30′
Angélique.	0,9514	— 3°,48′
Bay	1,034	—
Citronnelle	0,9139	—
Fenouil.	0,982	—
Romarin	0,939	—
Absinthe	0,922	—
Gingembre	0,909	—

L'échantillon n° 1 d'essence de bergamote déterpénée contenait probablement de l'acétate de linalyle artificiel, et l'échantillon d'essence de genièvre, s'il paraissait ne pas contenir de terpènes, renfermait une grande proportion de sesquiterpène, comme on pouvait s'y attendre.

TABLE DES MATIÈRES
PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

A

B

C

D

E

F

M

N

V

W-Z

PRINCIPAUX OUVRAGES CONSULTÉS

Moniteur scientifique du Dr Quesneville.

Revue générale de Chimie pure et appliquée.

Journal de Pharmacie et de Chimie.

Bulletin de la Société chimique. (Etudes de M. Charabot sur les plantes à parfum).

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.

Beritchte d. d. chemischen Gesellschaft.

Chemiker Zeitimg.

Zeitschrift f. angewandte Chemie.

Revue scientifique.

Journal of the society of chemical industry.

Les Huiles essentielles, par Gildemeister et Hoffmann, dont l'édition anglaise nous a été remise gracieusement par MM. Schimmel et Co, (l'édition française étant épuisée).

Die Riechstoffe, par le Dr Georg Cohn, édité par Vieweg et Sohn à Brunswick. Excellent ouvrage où nous avons puisé de nombreux renseignements.

Bulletin trimestriel, publié par la maison Schimmel et Cie, à Leipzig, qui nous en fait gracieusement le service. Cette revue, inutile de le dire, nous a été d'un grand secours tant pour la rédaction des monographies des essences que pour les renseiguements généraux sur les essences et parfums. Les renseignements sont d'autant plus précieux qu'ils sont soigneusement contrôlés.

Bulletin scientifique et industriel, publié par la Maison Roure-Bertrand Fils, à Grasse, qui a bien voulu nous en faire le service à titre gracieux. Ce bulletin fourmille de renseignements sur la physiologie végétale des plantes à parfum, et contient d'intéressantes communications sur les parfums et leurs éléments.

Nous présentons nos remerciements bien sincères à tous et à chacun pour leur bienveillant concours.

L'Auteur.

OUVRAGES DE M. J. FRITSCH

En vente à la même librairie

Culture et distillation de la betterave et du topinambour, d'après les procédés les plus récents. (En collaboration avec E. Guillemin). 1 vol. in-18 avec 20 fig., cartonnage toile . . . . 5 fr.

Traité de la distillation des produits agricoles et industriels (En collaboration avec E. Guillemin). 1 vol. in-8° avec 80 fig. dans le texte. Broché . . . . 8 fr.

Fabrication de la fécule et de l'amidon, d'après les procédés les plus récents. 1 vol. in-8° avec figures dans le texte. 2e éd. Broché 7 fr.

Fabrication de la glucose et de la dextrine. 1 vol. in-8° avec figures dans le texte. Broché. . . . . 6 fr.

Nouveau traité de la fabrication des liqueurs, d'après les procédés les plus récents. Liqueurs françaises et étrangères. 1 vol. in-8° 526 pages avec 57 figures dans le texte. 2me édition. Broché. . . . . 10 fr.

Fabrication et raffinage des huiles végétales. Manuel à l'usage des fabricants, raffineurs, courtiers et négociants en huiles. 1 vol. in-8° 593 pages et 83 figures dans le texte. Broché . . . . . . 12 fr. »

Les huiles et graisses d'origine animale. 1 vol. in-8°, 407 pages et 23 figures dans le texte. Broché . . . . 10 fr. »

Fabrication de la margarine et des graisses alimentaires. 1 vol. in-16, 276 pages avec 15 figures dans le texte. Broché . . . 4 fr. 50

Manuel pratique de la fabrication des eaux et boissons gazeuses. 1 vol. in-16, 355 pages avec 64 figures dans le texte. Broché. 3 fr. 50

Fabrication des conserves ménagères et fermières. 1 vol. in-16 avec 25 figures dans le texte. Broché . . . . 3 fr. 50

Fabrication des colles et gélatines. 1 vol. in-16, 212 pages avec figures dans le texte. Broché . . . . 3 fr. 50

Utilisation à la ferme des déchets et résidus industriels. 1 vol. in-16, 240 pages. Broché. . . . . 2 fr. »

Les tourteaux oléagineux. Tourteaux alimentaires; tourteaux engrais. 1 vol. in-16, 235 pages. Broché . . . . 2 fr. »

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie BUSSIÈRE.



